

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-280248

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097

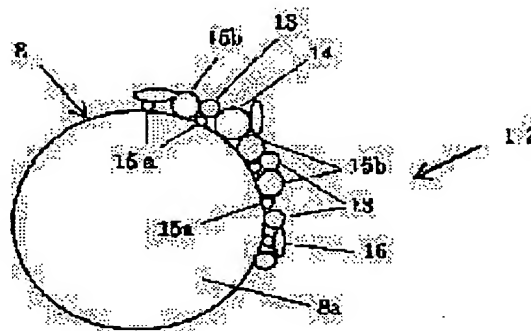
(21)Application number : 2002-080240 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
(22)Date of filing : 22.03.2002 (72)Inventor : MIYAGAWA NOBUHIRO

## (54) NEGATIVE CHARGE TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide negative charge toner which reduces fog toner or inversely transferred toner as much as possible so as to improve the transfer efficiency and which presents a void or scatter in a toner image.

**SOLUTION:** The negative charge toner 8 comprises: mother particles 8a; negative charge silica 15a, 15b depositing on the mother particles 8a because the work function of the hydrophobic negative charge silica 15a, 15b is lower than that of the toner mother particles 8a, alumina-silica compound oxide fine particles and conductive fine particles 14; and alumina-silica compound oxide fine particles 13 having the average primary particle size between the average primary particle sizes of the negative charge silica 15a and 15b and conductive fine particles 14 having the primary particle size larger than those of the negative charge silica 15a, 15b, depositing on the toner mother particles 8a in a contact state. By using a mixture of the alumina-silica compound oxide fine particles 13 and the conductive fine particles 14, scattering and toner void in the center part of a line image is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-280248

(P2003-280248A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	特許記号	F I	特許記号 (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 1	C 0 3 G 9/08	3 7 1 2 H 0 0 0
	3 7 4		3 7 4
	3 7 5		3 7 5
9/087			3 8 4
9/097			3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-80240 (P2002-80240)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮川修宏

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100094787

弁理士 青木 健二 (外7名)

Fターム (参考) 2H005 AA08 AA15 AB06 CA26 CB07

CB13 DA02 DA09 EA05 EA07

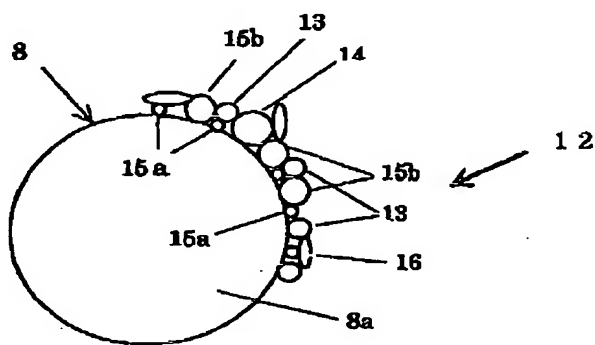
EA10

(54) 【発明の名称】 負帯電性トナー

## (57) 【要約】

【課題】カブリトナーおよび逆転写トナーを可及的に少なくして転写効率を向上し、更にトナーの中抜けやチリを防止する負帯電性トナーを提供する。

【解決手段】負帯電性トナー8は、疎水性の負帯電性シリカ15a、15bの仕事関数がトナー母粒子8a、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13、および導電性微粒子14より小さいので、負帯電性シリカ15a、15bがトナー母粒子8aに付着し、次いで負帯電性シリカ15a、15bに、平均一次粒子径がこれらの負帯電性シリカ15aと15bの平均一次粒子径の間にくるアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13および負帯電性シリカ15a、15bより大きい導電性微粒子14が接触する形でトナー母粒子8aに付着している。アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13と導電性微粒子14を混合使用することで、チリが防止され、かつ、線画像の中心部におけるトナーの中抜けが防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー母粒子に対して疎水性の外添剤が少なくとも外添処理されてなる負帯電性トナーにおいて、

前記外添剤として、少なくとも、疎水性の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と、この酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の仕事関数よりも小さな仕事関数を有する導電性微粒子とが用いられていることを特徴とする負帯電性トナー。

【請求項2】 前記導電性微粒子は、導電性二酸化ケイ素、導電性酸化チタン、導電性酸化アルミニウム、導電性酸化亜鉛、酸化錫のいずれか1つであることを特徴とする請求項1記載の負帯電性トナー。

【請求項3】 前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の量は、トナー母粒子に対して、重量比で0.1重量%から3重量%以下に設定されていることを特徴とする請求項1または2記載の負帯電性トナー。

【請求項4】 前記外添剤として、更に、粒径の異なる2種類の疎水性で負帯電性の二酸化ケイ素が用いられており、

これらの2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径の間に前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の平均一次粒子径がくるように設定されとともに、これらの2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径は、前記導電性微粒子の平均一次粒子径よりも小さく設定されているとともに、2種類の二酸化ケイ素の仕事関数がいずれも前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の仕事関数よりも小さく、かつ前記導電性微粒子の仕事関数よりも大きく設定されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1記載の負帯電性トナー。

【請求項5】 前記外添剤として、更に、前記疎水性の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の第2仕事関数と略同一の仕事関数を有する疎水性の金属酸化物微粒子が用いられ、この金属酸化物微粒子は、ルチルアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、チタン酸ストロンチウム( $\text{TiO}_3\text{Sr}$ )のいずれか1つであることを特徴とする請求項4記載の負帯電性トナー。

【請求項6】 前記2種類の二酸化ケイ素の添加量(重量)が前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と前記導電性微粒子との合計添加量(重量)より多く設定されていることを特徴とする請求項4記載の負帯電性トナー。

【請求項7】 前記2種類の二酸化ケイ素の添加量(重量)が前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と前記導電性微粒子と前記金属酸化物微粒子との合計添加量(重量)より多く設定されていることを特徴とする請求項5記載の負帯電性トナー。

【請求項8】 前記トナー母粒子は粉碎法または重合法で製造されていることを特徴とする請求項1ないし7の

いずれか1記載の負帯電性トナー。

【請求項9】 円形度が0.91(FPIA-2100測定値)以上に設定されていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1記載の負帯電性トナー。

【請求項10】 個数基準の50%径( $D_{50}$ )が $9\mu\text{m}$ 以下に設定されていることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1記載の負帯電性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法等により画像形成を行う画像形成装置に用いられ、この画像形成装置の潜像担持体上の静電潜像を現像するための一成分非磁性トナーの技術分野に属し、特に、トナー母粒子に対して疎水性の外添剤が少なくとも添加されてなる一成分非磁性トナーである負帯電性トナーの技術分野に属する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、画像形成装置に用いられるトナーとしては、一般的には二成分トナーが知られ、比較的安定した現像を可能とするが、現像剤と磁性キャリアとの混合比の変動が発生しやすく、その維持管理をする必要がある。そのため、一成分非磁性トナーが開発されている。この一成分非磁性トナーとしては、一成分磁性トナーが開発されているものの、磁性材料の不透明性から鮮明なカラー画像を得られないという問題がある。そこで、従来、カラートナーとして一成分非磁性トナーである負帯電性トナーが開発されている。

【0003】ところで、画像形成装置に用いられるトナーにおいては、帯電安定性、流動性、耐久安定性等を向上させることを目的として、従来、トナー母粒子に外添剤の微粒子を外添させる表面処理が行われている。

【0004】従来、トナー用の外添剤として、トナー母粒子に負極性を付与する負帯電性を有する二酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム(アルミナ)および酸化チタン(チタニア)を単独または複数種組み合わせ使用することが知られている。この場合、それぞれの外添剤はそれらの有する特徴を活かすために、単独よりも複数種組み合わせ使用するのが一般的である。

【0005】しかし、このように複数種の外添剤を単に組み合わせ使用したトナーであっても、次のような問題がある。すなわち、

① トナーに粒度分布がある関係で、トナーの帯電量分布が存在し、負帯電性トナーであっても正帯電したトナーが含有することは避けられなかった。その結果、特に負帯電反転現像で作像する画像形成装置では、潜像担持体(感光体)の非画像部にトナーが付着するため、実質的なトナーの使用量が増えると同時に感光体のクリーニング負荷が増大するという問題がある。

② これに伴い、感光体や中間転写媒体の転写後の残留トナーをクリーニングすることで回収されるクリーニン

グトナーを収容する大きな容器を別途設ける必要がある。しかも、トナー使用量が増える結果、消耗品のランニングコストが高くなってしまふ。

㉓ トナーの劣化防止のために、シリカを多量に添加してトナーの流動性を維持しようとする、流動性は改善されるが、定着性が低下してしまふ。

㉔ シリカを増やすと、トナーの負帯電能力が高くなり過ぎて印字画像濃度が低下するため、比較的低電気抵抗のチタニアやアルミナを添加しているが、一般にチタニアやアルミナは一次粒子径が小さいため、印字枚数が増えるとトナー母粒子中に埋没し、それらの効果が発揮できなくなってしまう。

㉕ 良好なフルカラートナーを得るために、逆転写トナーの発生を可能な限り抑制することが求められる。

【0006】そこで、アナターゼ型酸化チタンを含有し、シランカップリング剤で処理されている処理層を有するルチル型酸化チタンを外添剤として用い、紡錘形状のルチル型酸化チタンでトナー母粒子に付着した酸化チタンがこのトナー母粒子内に埋没しないようにし、またシランカップリング剤との親和性がよいアナターゼ型酸化チタンでトナー母粒子にシランカップリング剤の均一な被膜を得ることにより、帯電分布が均一で、摩擦帯電性を低下させることなくかつ過帯電を防止して安定した帯電特性を得るとともに、環境依存性、流動性および耐ケーキング性を向上させることが特開2000-128534号公報において提案されている。この公開公報に開示されているトナーによれば、前述の諸問題㉑～㉕がある程度解決することができる。

【0007】また、トナーの外添剤として疎水性シリカにルチル／アナターゼ混晶型酸化チタンを添加することにより、フルカラー画像において、色再現性、透明性を損なうことなく、トナーの流動性を高め、温度・湿度の環境に左右されずに安定した摩擦帯電性を得るとともに、トナー飛散を防止して非画像部へのトナーのカブリを防止することが特開2001-83732号公報において提案されている。この公開公報に開示されているトナーによっても、前述の諸問題㉑～㉕がある程度解決することができる。

【0008】一方、特許第2533067号公報にはアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子をトナーに用いることが開示されており、このアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子はトナーの凝集性を高める機能を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述のルチル／アナターゼ型酸化チタンを外添剤として用いた場合には、トナーの帯電特性およびトナーの流動性を向上させることができるので、トナー規制部材によるトナーの均一な薄層および均一な帯電が可能となるが、ルチル／アナターゼ型酸化チタンを単に用いたのでは、次のような問題がある。すなわち、

㉖ 線画像を印字転写した場合に、図9に示すように線画像における中心部のトナーが転写されずにトナーが薄くなる、いわゆるトナーの中抜け現象が生じ、印字品質が低下するという問題がある。この中抜け現象は、トナーの流動性と凝集力のバランスがくずれするために、感光体上の現像された線画像を形成するトナーの中心部が感光体上に残り、両縁部が転写される結果生じる現象である。この中抜け現象は、非接触現像方式でACバイアスによるジャンピング現象において特に発生しやすい。

【0010】一方、前述のアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子を単に用いたのでは、そのトナー凝集性により次のような問題がある。すなわち、

㉗ 逆転写トナーが多く、かつトナーの平均帯電量が小さい場合には、図9に示すように転写画像の周辺部にチリが発生することが考えられる。

【0011】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、その目的はカブリトナーおよび逆転写トナーを可及的に少なくできるとともに転写効率を更に向上でき、しかも、トナーの中抜けやトナーのチリを防止できるとともに、安定した帯電性を維持できる負帯電性トナーを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、請求項1の発明の負帯電性トナーは、トナー母粒子に対して疎水性の外添剤が少なくとも外添処理される負帯電性トナーにおいて、前記外添剤として、少なくとも、疎水性の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と、この酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の仕事関数よりも小さな仕事関数を有する導電性微粒子とが用いられていることを特徴としている。

【0013】また、請求項2の発明は、前記導電性微粒子が、導電性二酸化ケイ素、導電性酸化チタン、導電性酸化アルミニウム、導電性酸化亜鉛、酸化錫のいずれか1つであることを特徴としている。

【0014】更に、請求項3の発明は、前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の量は、トナー母粒子に対して、重量比で0.1重量%から3重量%以下に設定されていることを特徴としている。

【0015】更に、請求項4の発明は、前記外添剤として、更に、粒径の異なる2種類の疎水性で負帯電性の二酸化ケイ素が用いられており、これらの2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径の間に前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の平均一次粒子径がくるように設定されるときに、これらの2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径は、前記導電性微粒子の平均一次粒子径よりも小さく設定されているとともに、2種類の二酸化ケイ素の仕事関数がいずれも前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の仕事関数よりも小さく、かつ前記導電性微粒子の仕事関数よりも大きく設定

されていることを特徴としている。

【0016】更に、請求項5の発明は、前記外添剤として、更に、前記疎水性の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の第2仕事関数と略同一の仕事関数を有する疎水性の金属酸化物微粒子が用いられ、この金属酸化物微粒子は、ルチルアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、チタン酸ストロンチウム ( $\text{TiO}_3\text{Sr}$ ) のいずれか1つであることを特徴としている。

【0017】更に、請求項6の発明は、前記2種類の二酸化ケイ素の添加量(重量)が前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と前記導電性微粒子との合計添加量(重量)より多く設定されていることを特徴としている。更に、請求項7の発明は、前記2種類の二酸化ケイ素の添加量(重量)が前記酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と前記導電性微粒子と前記金属酸化物微粒子との合計添加量(重量)より多く設定されていることを特徴としている。

【0018】更に、請求項8の発明は、前記トナー母粒子が粉碎法または重合法で製造されていることを特徴としている。更に、請求項9の発明は、円形度が0.91 (FPIA-2100測定値)以上に設定されていることを特徴としている。更に、請求項10の発明は、個数基準の50%径 ( $D_{50}$ ) が9  $\mu\text{m}$ 以下に設定されていることを特徴としている。

【0019】

【作用】このように構成された本発明の負帯電性トナーにおいては、疎水性の導電性微粒子の有するトナーの負の過帯電防止機能およびトナーの流動性の向上機能という固有の特性と、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子の有するトナーの凝集性向上機能という固有の特性とが相乗された機能がトナー母粒子に付与されるようになる。

【0020】これにより、負帯電性トナーの流動性低下が防止されるとともに、トナーの負の過帯電が防止されることから、より良好な負帯電特性が得られ、その結果、逆転写トナーの発生およびカブリをさほど増大させることなく、画像印字時のベタ濃度を、非接触現像時において特に効果的に高くすることができる。

【0021】また、トナーの流動性が向上して線画像の境目にチリが発生することが防止され、画像のシャープ性が向上するとともに、トナーの凝集性が向上して中抜けが線画像の中心部に発生することが抑制される。特に、この中抜けは非接触現像方式でACバイアスによるジャンピング現像において特に効果的に防止されるようになる。

【0022】したがって、負帯電性トナーはその負帯電がより一層長期にわたり安定して、シャープ性を有する画像が作製されるとともに、連続印字における安定した画像品質が得られるようになる。しかも、トナーの流動性が向上することで、トナー規制部材によりトナーの均

一な薄層が形成されるようになる。

【0023】また、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子が広い粒度分布(例えば、一次粒子径の分布が7 nm~80 nmで平均一次粒子径は約17 nm)を有していることから、この酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子はトナー母粒子内に埋没し難くなり、トナー母粒子に確実に付着するようになる。これにより、転写効率が向上する。

【0024】更に、2種類の疎水性の二酸化ケイ素の平均一次粒子径の間に、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の平均一次粒子径がくるように設定されるとともに、これらの2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径は、導電性微粒子の平均一次粒子径よりも小さく設定されており、それらの仕事関数は酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子の仕事関数よりも小さく、かつ導電性微粒子の仕事関数よりも大きく設定されることから、これらの2種類の二酸化ケイ素と導電性微粒子がトナー母粒子の表面に固着し、次いで酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子がトナー母粒子に付着した疎水性の二酸化ケイ素や導電性微粒子に付着する形でトナー母粒子の表面に付着するようになる。

【0025】更に、疎水性の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の第2仕事関数と略同一の仕事関数を有する疎水性の金属酸化物微粒子を用いることで、トナーの流動性のみならず、後述する実施例に示されるように帯電特性を安定させることができる。

【0026】したがって、前述の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の固有の特性と導電性微粒子の固有の特性とに、疎水性の負帯電性二酸化ケイ素の有する負帯電機能および流動性向上機能という固有の特性が相乗された機能がトナー母粒子に付与される。そして、更に、疎水性の金属酸化物微粒子の機能が加わることで、負帯電性トナーはその流動性低下が防止されるとともに、負の過帯電が防止されることからより良好な負帯電特性を有するようになり、その結果、逆転写トナーの発生およびカブリが更に効果的に抑制される。

【0027】また、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の仕事関数に屈曲点が存在することで、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子は、正と負の摩擦サイトを有している。トナー母粒子が正の摩擦サイトに接触するとトナー母粒子が負に確実に帯電し、また負の摩擦サイトに接触するとトナー母粒子が正に帯電するので過剰に負に帯電したトナー母粒子の電荷を適切な値に調整されるようになる。

【0028】このようにして、本発明の負帯電性トナーは、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の正の摩擦サイトと負帯電性二酸化ケイ素とにより負に帯電し、更に、トナー規制部材とトナー担持体表面とにより、より一層確実に負に摩擦帯電されるようになる。

【0029】その場合、電荷放出が少なく負帯電がし易

い低温低温下はもちろん、電荷が放出しがちになり負帯電がし難い高温高温下においても、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子によりトナー母粒子が負に帯電することからトナーは安定した負帯電特性を維持し、また、連続印字においても同様に安定した帯電特性を維持するので、印字品質が環境にあまり影響されずに長期間にわたって変わらないものとなる。

【0030】更に、2種類の二酸化ケイ素の添加量（重量）が酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と導電性微粒子と金属酸化物微粒子との合計添加量（重量）より多いことから、仮に二酸化ケイ素の一部がトナー母粒子に埋没しても、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子と金属酸化物微粒子はそれらの各仕事関数が2種類の二酸化ケイ素の仕事関数より大きいので、これらの2種類の二酸化ケイ素を介してトナー母粒子に確実に固着し、トナー母粒子から遊離することが少なくなる。したがって、本発明の負帯電トナーは長期にわたって帯電が安定するようになる。

【0031】更に、粉砕法トナーおよび重合法トナーを問わず、トナー粒子径を小さくするとトナー層を均一に帯電することは困難であり、その結果、逆極性のトナーの発生をもたらしてカブリや逆転写トナーの発生となるが、2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径の間にくるように設定された平均一次粒子径を有し、かつ正と負の摩擦サイトを有する酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子を共存させることで、規制トナー層を均一に帯電でき、逆極性である正帯電のトナー量が減少するようになる。

【0032】これにより、感光体上のカブリトナーや逆転写トナー量が減り、転写効率がより一層向上する。そして、転写効率が向上することで、感光体や中間転写媒体上のクリーニングされるトナー量が少なくなるので、クリーニングが簡単になり、かつクリーニングトナーの回収容器が小さい容器で済むようになる。

【0033】

【発明の実施の形態】図1は、本発明にかかる負帯電性トナーの実施の形態の一例を模式的に示す図である。図1に示すように、この例の負帯電性トナー8は一成分非磁性トナーであり、トナー母粒子8aに外添剤12が外添されて構成されている。外添剤12には、焰内加水分解法により得られる疎水性の酸化アルミニウム（アルミナ； $Al_2O_3$ ）-二酸化ケイ素（シリカ； $SiO_2$ ）複合酸化物粒子（以下、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子という）13と、トナー母粒子8aおよびアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の仕事関数よりも小さな仕事関数を有する、導電性微粒子14と、2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径の間に、アルミナーシリカ複合酸化物粒子の平均一次粒子径がくるように設定され、仕事関数がトナー母粒子8a、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13よりも小さく、導電性微粒子14よりも大

きい2種類の疎水性の負帯電性二酸化ケイ素（負帯電性シリカ； $SiO_2$ ）15a、15bとがそれぞれ使用されている。

【0034】そして、疎水性の負帯電性シリカ15a、15bの仕事関数がトナー母粒子8a、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13、および金属酸化物微粒子16より小さいので、図1に示すように負帯電性シリカ15a、15bと導電性微粒子14がトナー母粒子8aに付着し、次いで負帯電性シリカ15a、15bに、仕事関数がこれらの負帯電性シリカ15a、15bより大きいアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13および金属酸化物微粒子16が接触する形でトナー母粒子8aに付着している。

【0035】この例の負帯電トナー8では、トナー母粒子8aの仕事関数より小さい仕事関数を有する疎水性の負帯電性シリカ15a、15bによりトナー母粒子8aは負の帯電性が付与されている。また、トナー母粒子8aの仕事関数より大きいあるいはトナー母粒子8aの仕事関数と略同一（仕事関数差が0.25eV以内）である仕事関数を有する金属酸化物微粒子と仕事関数が小さい導電性微粒子14を混合使用することにより、トナー母粒子8aの過帯電が防止されるとともに、トナーの流動性を向上させて線画像の境目に比較的小さいマイナスの負帯電トナーが付着することで発生するチリが防止されている。更に、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13を混合使用することで、トナーの凝集性を向上させて線画像の中心部におけるトナーが転写されないことで発生する中抜けが防止されている。

【0036】仕事関数（ $\Phi$ ）は、表面分析装置（AC-2型、理研計器（株）製）により、照射光量500nWで測定されるものであり、その物質から電子を取り出すために必要なエネルギーであり、仕事関数が小さいほど電子を出しやすく、大きい程電子を出しにくい。そのため、仕事関数の小さい物質と大きい物質を接触させると、仕事関数の小さい物質は正に、仕事関数の大きい物質は負に帯電するものであるが、仕事関数自体としてはその物質から電子を取り出すためのエネルギー（eV）として数値化されるものである。

【0037】このように構成されたこの例の負帯電性トナー8に用いられるトナー母粒子8aは粉砕法および重合法のいずれの方法でも作製することができるが、フルカラーに使用されるトナー母粒子は好ましくは重合法で作成するのがよい。以下、トナー母粒子8aの作製について説明する。

【0038】まず、粉砕法によるトナー母粒子8aを用いた負帯電性トナー（以下、粉砕法トナーという）8の作製について説明する。粉砕法トナー8は、樹脂バインダーに顔料（着色剤）、離型剤、荷電制御剤をヘンシェルミキサーで均一混合した後、2軸押し出し機で熔融・混練され、冷却後、粗粉砕-微粉砕工程を経て、分級処

理されて得られたトナー母粒子8aに、さらに、外添剤12が外添されて負帯電トナー8とされる。

【0039】バインダー樹脂としては、公知のトナー用樹脂が使用可能であり、例えば、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂等が単独又は混合して使用できる。特に本発明においては、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましい。本発明にあってはバインダー樹脂としてはガラス転移温度が50℃～75℃、フロー軟化温度が70℃～150℃の範囲が好ましい。

【0040】着色剤としては、公知のトナー用着色剤が使用可能である。例えば、カーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレー

キ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは混合して使用できる。

【0041】離型剤としては、公知のトナー用離型剤が使用可能である。例えば、パラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0042】荷電調整剤としては、公知のトナー用荷電調整剤が使用可能である。例えば、オイルブラック、オイルブラックBY、ボントロンS-22（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロブラックTRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシルカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が挙げられる。中でもカラートナー用には無色ないしは白色のものが好ましい。

【0043】粉砕法トナー8における成分比（重量比）を表1に示す。

【0044】

【表1】

バインダー樹脂	100重量部に対して
着色剤	0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部
離型剤	1～10重量部、好ましくは2.5～8重量部
荷電制御剤	0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部

【0045】表1に示すとおり、バインダー樹脂100重量部に対して、着色剤は0.5重量部～15重量部、好ましくは1重量部～10重量部であり、また、離型剤は1重量部～10重量部、好ましくは2.5重量部～8重量部であり、更に、荷電制御剤は0.1重量部～7重量部、好ましくは0.5重量部～5重量部である。

【0046】この例の粉砕法トナー8にあっては、転写効率の向上を目的として、球形化処理により円形度がア

ップされている。粉砕法トナー8の円形度をアップさせるためには、(A) 粉砕工程で、比較的丸い球状で粉砕可能な装置、例えば機械式粉砕機として知られるターボミル（川崎重工（株）製）を使用すれば円形度は0.93まで可能である。または、(B) 粉砕したトナーを市販の熱風球形化装置サーフェーシングシステムSFS-3型（日本ニューマチック工業（株）製）を使用すれば円形度は1.00まで可能である。



【0047】この例の粉砕法トナー8の望ましい円形度（球状化係数）は0.91以上であり、これにより良好な転写効率が得られる。そして、円形度は0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用することでクリーニングすることができる。

【0048】また、このようにして得られる粉砕法トナー8としては、個数基準の50%径である平均粒径（ $D_{50}$ ）が $9\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4.5\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ に設定される。これにより、粉砕法トナー8の粒子径が比較的小粒子径となり、この小粒子径トナーに外添剤として疎水性の負帯電性シリカ15a、15bと疎水性のアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13および導電性微粒子14とを併用することで、疎水性の負帯電性シリカの量を、従来のシリカ微粒子を単独用いた場合の疎水性の負帯電性シリカの量よりも少なくすることができるので、定着性が向上する。なお、本発明におけるトナー粒子等における平均粒径と円形度は、シスメックス株式会社製のFPIA2100で測定する値である。

【0049】更に、この粉砕法トナー8にあつては、外添剤12の総量（重量）がトナー母粒子8aの重量に対して0.5重量%（wt%）以上4.0重量%以下に設定されるが、好ましくは、1.0重量%から3.5重量%の範囲に設定するのがよい。これにより、粉砕法トナー8をフルカラートナーとして使用したときに逆転写トナーの発生を抑える効果を発現することができる。なお、外添剤12を総量で4.0重量%以上添加すると、トナー表面より遊離したり、定着性を悪化させる要因となる。

【0050】次に、重合法によるトナー母粒子8aを用いた負帯電性トナー（以下、重合法トナーという）8の作製について説明する。重合法トナー8としては、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等がある。懸濁重合法においては、重合性単量体（モノマー）、着色顔料、離型剤とを、必要により更に、染料、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤（水溶性高分子、難水溶性無機物質）を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させて所望の粒子サイズを有する着色重合トナー粒子を形成することができる。

【0051】また、乳化重合法においては、単量体と離型剤を必要により更に重合開始剤、乳化剤（界面活性剤）などを水中に分散させて重合を行い、次いで凝集過程で着色剤、荷電制御剤と凝集剤（電解質）等を添加することによって所望の粒子サイズを有する着色トナー粒子を形成することができる。重合法トナー作製に用いられる材料において、着色剤、離型剤、荷電制御剤、流動性改良剤に関しては、上記の粉砕トナーと同様の材料が使用できる。

【0052】重合性単量体（モノマー）としては、公知のビニル系モノマーが使用可能であり、例えば、スチレ

ン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -エチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、無水マレイン酸、無水フタル酸、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルナフタレン等が挙げられる。なお、フッ素含有モノマーとしては例えば2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレンなどはフッ素原子が負荷電制御に有効であるので使用が可能である。

【0053】乳化剤（界面活性剤）としては公知のものが使用可能である。例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル等がある。

【0054】重合開始剤としては、公知のものが使用可能である。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、 $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等がある。

【0055】凝集剤（電解質）としては、公知のものが



使用可能である。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸鉄等が挙げられる。

【0056】乳化重合法トナー8における成分比(重量)を表2に示す。

【0057】

【表2】

重合性モノマー	100重量部に対して
重合開始剤	0.03～2重量部、好ましくは0.1～1重量部
界面活性剤	0.01～0.1重量部
離型剤	1～40重量部、好ましくは2～35重量部
荷電制御剤	0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部
着色剤	1～20重量部、好ましくは3～10重量部
凝集剤(電解質)	0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部

【0058】表2に示すとおり、重合性モノマー100重量部に対して、重合開始剤は0.03重量部～2重量部、好ましくは0.1重量部～1重量部であり、また、界面活性剤0.01重量部～0.1重量部であり、更に、離型剤は1重量部～40重量部、好ましくは2重量部～35重量部であり、更に、荷電制御剤は0.1重量部～7重量部、好ましくは0.5重量部～5重量部であり、着色剤は1重量部～20重量部、好ましくは3重量部～10重量部であり、更に、凝集剤(電解質)は0.05重量部～5重量部、好ましくは0.1重量部～2重量部である。

【0059】この例の重合法トナー8にあっても、転写効率の向上を目的として、球形化処理により円形度がアップされている。重合法トナー8の円形度の調節法としては、(A) 乳化重合法は2次粒子の凝集過程で温度と時間を制御することで、円形度を自由に変わることができ、その範囲は0.94～1.00である。また、(B) 懸濁重合法では、真球のトナーが可能であるため、円形度は0.98～1.00の範囲となる。また、円形度を調節するためにトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加熱変形させることで、円形度を0.94～0.98まで自由に調節することが可能となる。

【0060】重合法トナー8は上記の方法以外の分散重合法でも作ることができ、例えば特開平63-304002号公報に開示されている方法でも作製できる。この場合には、形状が真球に近い形となるため、形状を制御するには、例えばトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加圧し、所望のトナー形状にすることができる。

【0061】前述の粉砕法トナー8の場合と同様に、この例の重合法トナー8の望ましい円形度(球状化係数)は0.95以上であり、円形度が0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用することでクリーニングすることができる。

【0062】このようにして得られる重合法トナー8においても、個数基準の50%径である平均粒径(D<sub>50</sub>)が9μm以下、好ましくは4.5μm～8μmに設定さ

れる。これにより、重合法トナー8の粒子径が比較的小粒子径となり、この小粒子径トナーに外添剤12として疎水性の負帯電性シリカ15a、15bと疎水性の導電性微粒子14とアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13とを併用することで、疎水性の負帯電性シリカ15a、15bの量を、従来のシリカ微粒子を単独用いた場合の疎水性の負帯電性シリカの量よりも少なくすることができ、定着性が向上する。なお、この重合法トナー8の場合にも、トナー粒子等における平均粒径と円形度は、シスメックス株式会社製のFPIA2100で測定する値である。

【0063】更に、この重合法トナー8にあっても、前述の粉砕法トナーと同様に、外添剤12の総量(重量)がトナー母粒子8aの重量に対して0.5重量%以上4.0重量%以下に設定されるが、好ましくは、1.0重量%から3.5重量%の範囲に設定するのがよい。これにより、重合法トナー8をフルカラートナーとして使用したときに逆転写トナーの発生を抑える効果を発現することができる。なお、外添剤12を総量で4.0重量%以上添加すると、トナー表面より飛散したり、定着性を悪化させる要因となる。

【0064】外添剤12であるアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は、乾式トナーにおける帯電特性の安定化、流動性改良を目的として用いられるものである。このアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は、例えば特許第2533067号公報に開示されているケイ素-アルミニウム複合酸化物微粉末の製法等により作成することができる。以下に、この特許公報に開示の製法における作製工程について示す。

(1) ケイ素ハロゲン化物およびアルミニウムハロゲン化物を蒸発させ、それぞれの蒸気をキャリアガスとともに複合ユニット中で空気、酸素および水素と均一複合する。

(2) 次に、得られた複合蒸気をバーナーに供給し、燃焼室内で焰内反応させ、得られたガスおよび固体を熱交換ユニット中で冷却する。

(3) ガスを固体から分離し、生成物に付着しているハロゲン化物残分を湿った空気をを用いた熱処理により除去し、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13が得られる。

【0065】図2は前述の特許第2533067号公報に開示されているアルミナーシリカ複合酸化物微粒子を製造するためのバーナー装置である。図中、101は燃焼室、102は二重ジャケット管、103は環状ダイヤフラム、104は内側管、105は外側管、106は水冷焰管である。

【0066】燃焼室101には二重ジャケット管102が突出させられ、二重ジャケット管102の内側管104からは水素 $1.4\text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気 $5.5\text{ Nm}^3/\text{h}$ および予め蒸発させたガス状 $\text{SiCl}_4$   $1.30\text{ kg}/\text{h}$ の割合で混合した $200^\circ\text{C}$ の熱混合蒸気が導入され、次いで、この熱混合蒸気に予め $300^\circ\text{C}$ で蒸発させたガス状 $\text{AlCl}_3$   $2.34\text{ kg}/\text{h}$ の割合で付加供給されて焰管中に導入されるとともに付加的に空気 $12\text{ Nm}^3/\text{h}$ が供給されて燃焼させられる。この際、燃焼室101には空気が導入され、また、環状ダイヤフラム103から付加的に空気が導入される。焰中では、生成する水と塩化物との急激な反応が生じ、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子が形成される。焰管通過後に、生じた粉末はフィルターまたはサイクロンを使用して分離され、また、粉末に付着した塩酸分が除去される。得られるアルミナーシリカ複合酸化物微粒子の組成は $\text{Al}_2\text{O}_3$  65重量%、 $\text{SiO}_2$  35重量%であり、一次平均粒子径は $14\text{ nm}$ 、BET比表面積 $74\text{ m}^2/\text{g}$ 、体積抵抗率 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ である。得られたアルミナーシリカ複合酸化物微粒子はジメチルシラン(DMS)により疎水化処理される。

【0067】このアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13中のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とシリカ( $\text{SiO}_2$ )との割合は、ケイ素ハロゲン化物およびアルミニウムハロゲン化物の供給量、水素供給量、ケイ素ハロゲン化物およびアルミニウムハロゲン化物の供給量、水素供給量、空気供給量等の反応条件により適宜調整される。

【0068】アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13における $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ との重量比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が55重量%~85重量%、 $\text{SiO}_2$ の含有量が45重量%~15重量%の範囲にできる。また、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は焰内中で粒子化されることにより非晶質構造で、十分な微粒子状性を有し、BET法による比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $200\text{ m}^2/\text{g}$ のものとなる。更に、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子3の一次粒子径は $7\text{ nm}$ ~ $80\text{ nm}$ 、好ましくは $10\text{ nm}$ ~ $40\text{ nm}$ であり、個数基準で $20\text{ nm}$ 以上が30%以上である。更に、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は重量比でトナー母粒子8aの量に対して、0.1重量%~3重量%、好ましくは0.2重量%~2重量%

の割合で添加するとよい。アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13はブロードな粒径分布を有するので、少量の添加でも連続印字における外添剤12粒子のトナー母粒子8a中への埋没を生じ難いものとすることができる。また、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の大粒子径部分により転写効率を向上させることができ、また、その大粒子径部分は大きすぎることがないので、像担持体表面の異常な偏摩耗を防止できる。

【0069】また、この例の負帯電性トナー8のアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は、 $5.0\text{ eV}$ ~ $5.4\text{ eV}$ の範囲の第1の仕事関数と $5.4\text{ eV}$ ~ $5.7\text{ eV}$ の範囲の第2の仕事関数の2種類の仕事関数を示すとともに、トナー母粒子8aの仕事関数が $5.3\text{ eV}$ ~ $5.65\text{ eV}$ であって、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の第1の仕事関数より大きく、また第2の仕事関数より小さく設定されている。

【0070】このアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の仕事関数の一例について、前述の表面分析装置を用いて測定して得られたデータにより説明する。表面分析装置による測定で得られたアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13に関するデータを図3および図4に示す。

【0071】前述の表面分析装置においては、単色光の励起エネルギーについて低い方から高い方にスキャンし、光電子の放出が始まるエネルギー(仕事関数)を測定するものであり、仕事関数のデータは、横軸にとった励起エネルギー(Photon Energy)と縦軸にとった規格化光電子収率(Emission Yield)との関係から得られる。

【0072】すなわち、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13は、その仕事関数が、励起エネルギーと規格化光電子収率との関係において、図3に示すように屈曲点(A)における励起エネルギー $5.18\text{ eV}$ と図4に示すように屈曲点(B)における励起エネルギー $5.62\text{ eV}$ であり、2種類の仕事関数を有することがわかる。そして、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13はアルミナとシリカとの単なる混合酸化物粒子に比して仕事関数の差が大きく、トナー母粒子8aに外添されると正と負の2つの摩擦帯電サイトを与えやすいものであることが判明した。その詳細な理由は不明であるが、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13が $\text{SiO}_2$ 粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子との単なる混合物ではないことに起因するものと考えられる。

【0073】このようなアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13における正の摩擦帯電サイトにトナー母粒子8aが接触すると、単なる混合物粒子に比してトナー粒子を確実に負に帯電して正帯電トナーを減少させることができる。また、負の摩擦帯電サイトにトナー母粒子8aが接触すると、トナー粒子の過剰な負帯電性を抑制できるので、安定した負帯電性トナーとすることができる。

【0074】アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13

は、ケイ素ハロゲン化合物およびアルミニウムハロゲン化合物のそれぞれの蒸発量を目的に応じて変化させて、前述のようにキャリアガスと一緒に混合ユニット中で空気、酸素および水素と均一に混合し、焰内加水分解することにより得られるが、その製造条件を制御することにより第1と第2の仕事関数を制御でき、前述のような5.0 eV~5.4 eVの範囲の第1の仕事関数と5.4 eV~5.7 eVの範囲の第2の仕事関数の種類の仕事関数を示すものにすることができる。

【0075】また、この例の負帯電性トナー13は、前述のように外添剤12としてアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13とともにこのアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の仕事関数より大きくかつトナー母粒子8aの仕事関数と同一かあるいは略同一の仕事関数を有する金属酸化物微粒子16が用いられる。この金属酸化物微粒子16としては、ルチルアナターゼ型酸化チタン（仕事関数5.64 eV）、ルチル型酸化チタン（仕事関数5.61 eV）、アナターゼ型酸化チタン（仕事関数5.64 eV）、チタン酸ストロンチウム（ $\text{TiO}_3\text{Sr}$ ；仕事関数5.62 eV）等を用いることができる。

【0076】更に、このアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の仕事関数より小さくかつトナー母粒子8aの仕事関数より小さい仕事関数を有する導電性微粒子14が用いられる。この導電性微粒子14としては、導電性二酸化ケイ素、導電性酸化チタン、導電性酸化アルミニウム、導電性酸化亜鉛、導電性酸化錫等を用いることができる。）

【0077】その場合、トナーの流動性を向上してチリをなくすとともに現像装置のトナー規制部材による均一な薄層を形成するため、特に、疎水性のルチルアナターゼ型酸化チタンや導電性酸化チタンおよび導電性酸化アルミニウムが好ましい。

【0078】このルチルアナターゼ型酸化チタンはルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンとが所定の混晶比で用いられており、例えば前述の特開2000-128534号公報に開示されている製造方法により製造することができる。この疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン（図1に符号14で示す）は紡錘形状を呈しており、その長軸径が0.02  $\mu\text{m}$ ~0.10  $\mu\text{m}$ であるとともに、長軸と短軸との軸径比が2~8に設定されている。このルチルアナターゼ型酸化チタンの場合は、負帯電性シリカ15a、15bの平均一次粒子径の間に、ルチルアナターゼ型酸化チタンの短軸径がくるように設定される。

【0079】このように、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13より小さな仕事関数を有する導電性微粒子14をこのアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13とともに用いることにより、トナー母粒子8aに帯電した電荷を逃して帯電調整し、過帯電を防止することができる。すなわち、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13を入

れすぎると、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子のシリカ成分が負帯電サイトとして機能することからトナーが負に過帯電して画像濃度が低下するようになるが、導電性微粒子14をアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13とともに添加することにより、トナー母粒子8aの過帯電を防止できる。

【0080】更に、外添剤12として用いられる2種類の疎水性の負帯電性シリカ15a、15bのうち、一方の負帯電性シリカ15aの平均一次粒子径は20 nm以下、好ましくは7 nm~16 nmであり、また、他方の負帯電性シリカ15bの平均一次粒子径は30 nm以上、好ましくは40 nm~50 nmに設定されている。

【0081】更に、本発明の負帯電性トナー8は、外添剤12として、前述のアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13および前述の導電性微粒子14の他に、必要に応じて他の外添剤を添加することもできる。例えば、他の外添剤として、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ケイ素金属塩の各微粒子を使用することができる。その他の樹脂微粒子の例としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂等がある。

【0082】外添剤12の粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましい。疎水化処理剤としては、例えば、ジメチルジクロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル、オクチルトリクロシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロシラン、（4-iso-プロピルフェニル）トリクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、（4-tert-ブチルフェニル）トリクロルシラン、ジベンチルージクロルシラン、ジヘキシルージクロルシラン、ジオクチルージクロルシラン、ジノニルージクロルシラン、ジデシルージクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルージクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルペンチルージクロルシラン、トリヘキシルークロルシラン、トリオクチルークロルシラン、トリデシルークロルシラン、ジオクチルーメチルークロルシラン、オクチルージメチルークロルシラン、（4-iso-プロピルフェニル）ジエチルークロルシラン等が例示される。

【0083】本発明の負帯電性トナー8にあっては、前述のようにトナー母粒子8aに対するアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の添加量は、0.1重量%~3重量%、好ましくは0.2重量%~2重量%である。また、トナー母粒子8aに対する導電性微粒子14の添加量は0.05重量%~1.5重量%、好ましくは0.1重

量%~1.0重量%である。また、トナー母粒子8aに対する全外添剤12粒子の添加量は、0.5重量%~5重量%、好ましくは1重量%~4重量%の割合とするとよい。

【0084】更に、本発明の負帯電性トナー8は、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13を外添したトナー粒子において、トナー母粒子8aをその仕事関数が5.3eV~5.7eV、好ましくは5.4eV~5.65eVのものとし、かつ、トナー母粒子8aの仕事関数がアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の第1の仕事関数より大きく、また、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の第2の仕事関数より小さいものと設定することを特徴としている。これにより、カブリをより低減でき、転写効率をより向上させることができることが判明した。トナー母粒子8aの仕事関数がこのアルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の2種類の仕事関数の間にないと、本発明のような2種類の仕事関数の間にある場合と比較して、クリーニングトナーが増大する。

【0085】トナー母粒子8aと外添剤12とは、前述のヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、反転ミキサー、ハイスピードミキサ、サイクロミックス、アキシアルミキサー等の公知の複合機に投入されて、トナー母粒子8aに対して外添剤12粒子が付着処理され、本発明の負帯電性トナー8が得られる。

【0086】このようにして得られる負帯電性トナー8の仕事関数は5.35eV~5.8eVであり、好ましくは5.4eV~5.75eVである。なお、像担持体表面の仕事関数より負帯電性トナー8の仕事関数を大きくすることにより、カブリをより低減でき、転写効率をより向上させることができる。また、像担持体面の仕事関数より負帯電性トナー8の仕事関数を小さくすると、トナー規制部材による現像ローラへのトナー薄層規制に際して、帯電量が下がり「帯電不足」の現象を生じることがあるが、本発明のように各仕事関数が設定されることで、この「過帯電」の現象を抑制することができる。

【0087】また、本発明の負帯電性トナー8は、粉碎法トナーにあっては、個数基準の平均粒径が $5\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $6\mu\text{m}$ ~ $9\mu\text{m}$ であり、また、重合法トナーにあっては、個数50%粒子径( $D_{50}$ )が、 $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4.5\mu\text{m}$ ~ $8\mu\text{m}$ であり、 $3\mu\text{m}$ 以下が10%以下であり、好ましくは5%以下の粒径分布を有するものである。

【0088】一般に、粉碎法トナーと重合法トナーとを問わず、トナー粒子径を小さくすると、シリカ粒子の添加量を増す必要があり、そのためトナーの帯電量が初期では大きくなり過ぎるという問題がある。また、印字が進むにつれ、埋没または飛散によりシリカ粒子の有効表面量が減少してトナー帯電量が低下し、画像濃度変動やカブリ量が増大してトナー消費量が増加する傾向があり、トナーとしては使用し難いという問題がある。これ

に対して、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13を外添剤12として用いると、その粒度分布がブロードであり、外添剤12粒子の埋没等の問題を抑制できるものであり、また、第1と第2の仕事関数の差を大きくできるので、印字期間を通じ安定した負帯電性トナーとすることができる。

【0089】更に、本発明の負帯電性トナー8としては、粉碎法、重合法のいずれの場合においても、円形度(球状化係数)を0.94以上とするとよく、望ましくは、0.95以上である。円形度(球状化係数)0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用するとよい。円形度(球状化係数)を0.94以上とすることにより、転写効率を向上させることができる。

【0090】このように構成されたこの例の負帯電性トナー8においては、重合法トナーおよび粉碎法トナーのいずれでも、小粒子径の疎水性の負帯電性シリカおよび導電性微粒子14がトナー母粒子8aに付着する。この疎水性の負帯電性シリカ13の仕事関数より大きい仕事関数の疎水性アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13および疎水性の金属酸化物微粒子16がそれぞれ仕事関数差による接触電位差でトナー母粒子8aに付着した負帯電性シリカ13に固着してトナー母粒子8aから遊離することが少なくなる。したがって、トナー母粒子8aの表面が疎水性アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13、疎水性の金属酸化物微粒子16、疎水性の負帯電性シリカ15a、15bおよび導電性微粒子14によりまんべんなく覆われるようになる。

【0091】したがって、導電性微粒子14の有する比較的低い電気抵抗(例、導電性酸化チタン $41.8\Omega\cdot\text{cm}$ )の電荷調整機能をより効果的に活かすことができるとともに、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の有するトナーの凝集機能をより効果的に活かすことができるようになる。すなわち、疎水性の負帯電性シリカ15a、15bの有するトナーの負帯電機能およびトナーの流動性向上機能という固有の特性と、導電性微粒子14の有する負の過帯電防止機能およびトナーの流動性向上機能という固有の特性と、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子13の有するトナーの凝集性向上機能という固有の特性とが相乗された機能をトナー母粒子8aに付与することができる。

【0092】これにより、負帯電性トナー8の流動性低下を防止できるとともに負の過帯電を防止できることから、より良好な負帯電特性を得ることができるようになり、その結果、逆転写トナーの発生およびカブリを効果的に抑制することができる。また、トナーの流動性を向上させて線画像の境目に発生する前述のチリを防止でき、画像のシャープ性を向上できるとともに、トナーの凝集性を向上させて線画像の中心部に発生する前述の中抜けを防止することができる。したがって、負帯電性ト

ナー8はその負帯電がより一層長期にわたり安定し、中抜けを生じなくシャープ性を有する、連続印字における安定した画像品質を与えることができるようになる。

【0093】図5は、この例の負帯電性トナー8を用いた非接触一成分現像方式の一例を模式的に示す図であり、図6は、この例の負帯電性トナー8を用いた接触一成分現像方式の一例を模式的に示す図である。図5および図6中、1は像担持体である有機感光体、2はコロナ帯電器、3は露光、4はクリーニングブレード、5は転写ローラ、6は供給ローラ、7は規制ブレード、8は負帯電性トナー、9は転写材、10は現像器、11は現像ローラであり、Lは非接触一成分現像プロセスにおける現像ギャップである。

【0094】有機感光体1としては、有機感光層が単層の有機単層型でもよいし、有機感光層が多層の有機積層型でもよい。有機積層型感光体1は、図7(a)に示すように導電性支持体1a上に、下引き層1bを介して、電荷発生層1cおよび電荷輸送層1dからなる感光層を順次積層したものである。

【0095】導電性支持体1aとしては、公知の導電性支持体を使用可能であり、例えば体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム合金に切削等の加工を施した管状物やポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムを蒸着あるいは導電性塗料により導電性を付与した管状物、導電性ポリイミド樹脂を形成してなる管状物とから形成することができる。なお、他の形状例としては、ベルト状、板状、シート状支持体等が例示でき、また、他の材料、形状例として、ニッケル電鍍管やステンレス管などをシームレスにした金属ベルト等も好適に使用することができる。

【0096】導電性支持体1a上に設けられる下引き層1bとしては公知の下引き層が使用可能である。例えば、下引き層1bは接着性を向上させ、モワレを防止し、上層の電荷発生層1cの塗工性を改良、露光時の残留電位を低減させるなどの目的で設けられる。下引き層1bに使用する樹脂はその上に電荷発生層1cを有する感光層を塗工する関係上、感光層に使用する溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。使用可能な樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、酢酸ビニル、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等であり、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。また、これらの樹脂に二酸化チタン、酸化亜鉛等の導電性微粒子を含有させてもよい。

【0097】電荷発生層1cにおける電荷発生顔料としては、公知の材料が使用可能である。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェ

ニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ベリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノンおよびナフトキノン系顔料、シアニンおよびアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生顔料は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0098】電荷発生層1cにおけるバインダー樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、部分アセタール化ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。バインダー樹脂と前記電荷発生物質の構成比は、重量比でバインダー樹脂100重量部に対して、10重量部～1000重量部の範囲で用いられる。

【0099】電荷輸送層1dを構成する電荷輸送物質としては公知の材料が使用可能であり、電子輸送物質と正孔輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、パラジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0100】正孔輸送物質としては、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、フェナジン化合物、ベンゾフラン化合物、プタジエン化合物、ベンジジン化合物、スチリル化合物およびこれらの化合物の誘導体が挙げられる。これらの電子供与性物質は単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0101】電荷輸送層1d中には、これらの物質の劣化防止のために酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤などを含有することもできる。電荷輸送層1dにおけるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂などを用いることができるが、電荷輸送物質との相溶性、膜強度、溶解性、塗料としての安定性の点でポリカーボネートが好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質の構成比は、重量比でバインダー樹脂100重量部に対して25重量部～300重量部の範囲で用いられる。

【0102】電荷発生層1c、電荷輸送層1dを形成す

るためには、塗布液を使用するとよく、溶剤はバインダー樹脂の種類によって異なるが、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル類等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族類等を用いることができる。また、電荷発生顔料の分散には、サンドミル、ボールミル、アトライター、遊星式ミル等の機械式の方法を用いて分散と混合を行うとよい。

【0103】下引き層1b、電荷発生層1cおよび電荷輸送層1dの塗工法としては、浸漬コーティング法、リングコーティング法、スプレーコーティング法、ワイヤーコーティング法、スピンコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法等の方法を用いる。また、塗工後の乾燥は常温乾燥後、30℃～200℃の温度で30から120分間加熱乾燥することが好ましい。これらの乾燥後の膜厚は電荷発生層1cでは、0.05μm～10μmの範囲、好ましくは0.1μm～3μmである。また、電荷輸送層1dでは5μm～50μmの範囲、好ましくは10μm～40μmである。

【0104】また、有機単層型感光体1は、図7(b)に示すように上述した有機積層型感光体1において説明した導電性支持体1a上に、同様の下引き層1bを介して、電荷発生剤、電荷輸送剤、増感剤等とバインダー、溶媒等からなる単層有機感光層1eを塗布形成することにより作製される。有機負帯電単層型感光体については、例えば特開2000-19746号公報に開示されている方法に準じて作製するとよい。

【0105】単層有機感光層1eにおける電荷発生剤としてはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノロン系顔料、ペリレン系顔料、キノシアトン系顔料、インジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、キナクリドン系顔料が挙げられ、好ましくはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料である。電荷輸送剤としてはヒドラゾン系、スチルベン系、フェニルアミン系、アリールアミン系、ジフェニルブタジエン系、オキサゾール系等の有機正孔輸送化合物が例示され、また、増感剤としては各種の電子吸引力有機化合物であって電子輸送剤としても知られているパラジフェノキノン誘導体、ナフトキノロン誘導体、クロラニル等が例示される。バインダーとしてはポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が例示される。

【0106】各成分の組成比は、バインダー40重量%

～75重量%、電荷発生剤0.5重量%～20重量%、電荷輸送剤10重量%～50重量%、増感剤0.5重量%～30重量%であり、好ましくはバインダー45重量%～65重量%、電荷発生剤1重量%～20重量%、電荷輸送剤20重量%～40重量%、増感剤2重量%～25重量%である。溶剤としては、下引き層に対して、溶解性を有しない溶媒が好ましく、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が例示される。

【0107】各成分は、ホモミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ペイントコンディショナー等の攪拌装置で粉碎・分散混合され、塗布液とされる。塗布液は、下引き層上にディップコート、リングコート、スプレーコート等により乾燥後の膜厚15μm～40μm、好ましくは20μm～35μmで塗布・乾燥されて単層有機感光体層1eとされる。

【0108】そして、このように構成された有機感光体1は直径24mm～86mmで表面速度60mm/s～300mm/sで回転する感光体ドラムであり、コロナ帯電器2等の帯電部材によりその表面が均一に負帯電された後、記録すべき情報に応じた露光3が行なわれることにより、感光体ドラムの表面に静電潜像が形成される。

【0109】現像ローラ11を有する現像器10は、一成分現像器10であり、有機感光体1上に負帯電性トナー8を供給することで有機感光体1における静電潜像を反転現像し、可視像化するものである。現像器10には、負帯電性トナー8が収納されており、図5に示すように反時計方向で回転する供給ローラ6によりトナーを現像ローラ11に供給する。現像ローラ11は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送されたトナー8をその表面に吸着した状態で、時計方向に回転する有機感光体1との接触部に搬送し、有機感光体1上の静電潜像を可視像化する。

【0110】現像ローラ11は、例えば直径16mm～24mmで、金属製のパイプにメッキやブラスト処理したローラ、あるいは中心軸周囲にNBR、SBR、EPDM、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が40°～70°（アスカ-A硬度）の導電性弾性体層が形成されたもので、このパイプのシャフトや中心軸を介して、図示していない電源より現像バイアス電圧が印加される。

【0111】規制ブレード7としてはSUS、リン青銅、ゴム板、金属薄板にゴムチップの貼り合わせたもの等が使用されるが、現像ローラ11に対して図示しないスプリング等の付勢手段により、あるいは弾性体としての反発力を利用して線圧20gf/cm～60gf/cmで押圧され、現像ローラ11上のトナー層厚を5μm～20μm、好ましくは6μm～15μm、トナー粒子の積層形態としては略1層～2層、好ましくは1層～1.8層とされるとよい。



【0112】図5に示す非接触現像方式の画像形成装置では、現像ローラ11と有機感光体1とを現像ギャップLを介して対向させるものであるが、現像ギャップLとしては $100\mu\text{m}\sim 350\mu\text{m}$ とするとよく、また、図示しないが直流電圧(DC)の現像バイアスとしては $-200\text{V}\sim -500\text{V}$ であり、これに重畳する交流電圧(AC)としては $1.5\text{kHz}\sim 3.5\text{kHz}$ 、P-P電圧 $1000\text{V}\sim 1800\text{V}$ の条件とするとよい。また、非接触現像方式にあって、反時計方向に回転する現像ローラ11の周速としては、時計方向に回転する有機感光体1に対して $1.0\sim 2.5$ 、好ましくは $1.2\sim 2.2$ の周速比とするとよい。

【0113】現像ローラ11は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送された負帯電性トナー8をその表面に吸着した状態で有機感光体1との対向部に負帯電性トナー8を搬送するが、有機感光体1と現像ローラ11との対向部において、交流電圧を重畳して印加することにより、負帯電性トナー8は現像ローラ11表面と有機感光体1表面との間で振動することにより現像される。本発明にあっては、交流電圧の印加により現像ローラ11表面と有機感光体1表面との間でトナー8が振動する間にトナー粒子と現像ローラ11表面とが接触させることができるので、これによっても、小粒子径の正帯電トナーを負帯電させることができ、カブリトナーを減少させることができるものと考えられる。

【0114】また、紙等の転写材9や中間転写媒体(図5には不図示；後述する図8に図示)は可視像化された有機感光体1と転写ローラ5との間に送られるが、転写ローラ5による有機感光体1への押し圧荷重を、接触現像方式と同程度の $20\text{gf}/\text{cm}\sim 70\text{gf}/\text{cm}$ 、好ましくは $25\text{gf}/\text{cm}\sim 50\text{gf}/\text{cm}$ とするとよ

- ・水
- ・ノニオン乳化剤
- ・アニオン乳化剤
- ・過硫酸カリウム

からなる水溶性混合物に添加し、窒素気流中下で攪拌して $70^\circ\text{C}$ で8時間重合を行った。重合反応後冷却し、乳

- ・この樹脂エマルジョン
- ・ポリエチレンワックスエマルジョン(三洋化成工業(株)製)
- ・フタロシアニンブルー

を、界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部を含んだ水中へ分散し、ジエチルアミンを添加してpHを5.5に調整後攪拌しながら電解質の硫酸アルミニウムを0.3重量部を加え、次いでTKホモミキサーで高速攪拌し、分散を行った。

【0120】更に、スチレンモノマー40重量部、アクリル酸ブチル10重量部、サリチル酸亜鉛5重量部を水40重量部と共に追加し、窒素気流下で攪拌しながら同様にして $90^\circ\text{C}$ に加熱し、過酸化水素を加えて5時間重合し、粒子を成長させた。重合停止後、この二次粒子の

い。

【0115】図5に示す非接触現像プロセスおよび図6に示す非接触現像プロセスを、それぞれイエローY、シアンC、マゼンタM、ブラックKからなる4色のトナー(現像剤)による現像器と感光体1を組み合わせたフルカラー画像形成装置となる。このフルカラー画像形成装置としては、図8に示す4色の各現像器と回転可能な1つの潜像担持体からなる4サイクル方式(詳細は後述)、4色の各現像器と各潜像担持体とを1列に並べたタンデム方式、および、1つの潜像担持体と4色の回転可能な現像器を組み合わせたロータリー方式がある。

【0116】次に、本発明の負帯電性トナーの作製例、およびこの負帯電性トナーを用いた、図5および図6に示す基本構成を有する図8に示す非接触または接触一成分現像プロセスによる画像形成装置の有機感光体、転写媒体の製造例について説明する。なお、図8に示す画像形成装置は接触一成分現像プロセスを行うこともでき、後述する作像化試験では、この画像形成装置を用いて接触一成分現像プロセスによる試験も行った。ただし、以下の説明においては、基本的にこの画像形成装置は非接触一成分現像プロセスを行うものとしている。

【0117】次に、本発明の負帯電性トナーの製造例を示す。その場合、負帯電性トナー(1)ないし(4)は重合法により製造されたトナーであり、また、負帯電性トナー(5)ないし(8)は粉砕法で製造されたトナーの例である。

【0118】[負帯電性トナー(1)の製造例]スチレンモノマー80重量部、アクリル酸ブチル20重量部、およびアクリル酸5重量部からなるモノマー混合物を、

- 105重量部
- 1重量部
- 1.5重量部
- 0.55重量部

白色の粒子径 $0.25\mu\text{m}$ の樹脂エマルジョンを得た。

【0119】次に、

- 200重量部
- 20重量部
- 7重量部

会合と造膜結合強度を上げるため、pHを5以上に調整しながら $95^\circ\text{C}$ に昇温し、5時間保持した。その後、得られた粒子を水洗いし、 $45^\circ\text{C}$ で真空乾燥を10時間行ってシアントナーの母粒子を得た。

【0121】得られたシアントナーの母粒子は、前述のFPIA2100装置で平均粒径および円形度を測定するとともに、前述のAC-2型表面分析装置で仕事関数を測定した結果、平均粒径が $6.8\mu\text{m}$ 、円形度が0.98のトナーであり、その仕事関数は前述の表面分析装置により測定した結果、 $5.57\text{eV}$ であった。このシア



ントナーの母粒子に対し、流動性改良剤である平均一次粒子径が約12nmでかつ仕事関数が5.22eVの疎水性シリカを重量比で1%、平均一次粒子径が約40nmでかつ仕事関数が5.24eVの疎水性シリカを0.5重量%添加混合して添加混合し、シアントナー(1)を作製した。得られたシアントナー(1)は前述の各装置を用いて測定した結果、平均粒径が6.86 $\mu$ m、円形度が0.983、仕事関数が5.54eVであった。

【0122】[負帯電性トナー(2)の製造例] 前述のシアントナー(1)において、同様にフタロシアニンブルーの顔料の代わりに顔料をキナクリドンに変更し、また二次粒子の会合と造膜結合強度を上げる温度を90℃のままで行い、マゼンタトナー(2)を同様に作製した。前述のシアントナー(1)と同様に、マゼンタトナー(2)の母粒子およびマゼンタトナー(2)の平均粒径、円形度、および仕事関数を測定した結果、トナー母粒子の平均粒子径が6.9 $\mu$ m、円形度が0.97、仕事関数が5.65eV、マゼンタトナー(2)の平均粒径が6.96 $\mu$ m、円形度が0.975で、仕事関数が5.61eVであった。

【0123】[負帯電性トナー(3)および(4)の製造例] 前述のマゼンタトナー(2)において、顔料をビグメントイエロー180とカーボンブラックとに変えた以外はマゼンタトナー(2)と同様に重合を行い、流動性改良剤を添加し、イエロートナー(3)とブラックトナー(4)とを作製した。このとき、イエロートナー(3)は、トナー母粒子の平均粒子径が6.93 $\mu$ m、円形度が0.968、仕事関数が5.55eV、イエロートナー(3)の平均粒径が7.01 $\mu$ m、円形度が0.971、仕事関数が5.52eVであった。また、ブラックトナー(4)は、トナー母粒子の平均粒径が6.89 $\mu$ m、円形度が0.965、仕事関数が5.49eV、ブラックトナー(4)の平均粒径が7.08 $\mu$ m、円形度が0.975、仕事関数が5.45eVであった。

【0124】[負帯電性トナー(5)の製造例] 芳香族ジカルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエステルと該重縮合ポリエステルの多価金属化合物による一部架橋物の50:50(重量比)混合物(三洋化成工業(株)製)100重量部、マゼンタ顔料のカーミン6B重量部、離型剤として融点が152℃、重量分子量Mwが4000のポリプロピレン1重量部、および荷電制御剤としてのサリチル酸金属錯体E-81(オリエント化学工業(株)製)4重量部をヘンシェルミキサーを用い、均一混合した後、内温130℃の二軸押し出し機で混練し、冷却した。冷却物を2mm角以下に粗粉碎し、次いでジェットミルで微粉碎し、ローター回転による分級装置により分級し、平均粒径6.2 $\mu$ mで、円形度0.905の分級トナー母粒子を得た。分級したトナー母粒子に対して、重量比で0.2%の疎水性シリカ(平均一次粒子径7nm、比表面積250m

<sup>2</sup>/g)を加え、表面処理を行った後、熱風球形化装置サーフェーシングシステムを用い、熱処理温度250℃に設定し、部分的に球形化処理を行い、その後、同様にして再度分級し、平均粒径7.35 $\mu$ m、円形度0.940のマゼンタトナーの母粒子を得た。また、このトナー母粒子の仕事関数は、測定の結果、5.50eVであった。

【0125】得られたトナー母粒子に対して、前述のトナー(1)で使用した2種類の疎水性シリカのうち、小粒子径のシリカを平均一次粒子径が約7nm、仕事関数が5.18eVの疎水性シリカを0.5重量%、更に、平均一次粒子径が約12nmの前述の疎水性シリカを0.5重量%、そして大粒子径のシリカの平均一次粒子径が約40nm、仕事関数が5.24eVの疎水性シリカを0.5重量%添加し、更に、平均一次粒子径が約17nm、第1の仕事関数が5.18eVで第2の仕事関数が5.62eVの疎水性アルミナーシリカ複合酸化物微粒子を0.5重量%、金属酸化物微粒子として平均一次粒子径が約20nm、仕事関数が5.64eVのルチルアナターゼ型酸化チタンを0.3重量%および平均一次粒子径が0.23 $\mu$ m、仕事関数が5.00eVの導電性酸化アルミニウムを0.4重量%添加混合し、マゼンタトナー(5)を作製した。このとき、マゼンタトナー(5)は、平均粒子径が約7.38 $\mu$ m、円形度が0.94、仕事関数が5.56eVであった。

【0126】[負帯電性トナー(6)、(7)、(8)の製造例] 前述のマゼンタトナー(5)の製造例に従い、同様にシアントナー(6)(シアントナー顔料としてフタロシアニンブルーを使用)、イエロートナー(7)(イエロートナー顔料としてビグメントイエロー93を使用)およびブラックトナー(8)(ブラックトナー顔料としてカーボンブラックを使用)を作製した。

【0127】このとき、シアントナー(6)は、そのトナー母粒子の平均粒子径が約7.21 $\mu$ m、円形度が0.941、仕事関数が5.40eVであり、シアントナー(6)の平均粒子径と円形度がいずれもほぼマゼンタトナー(5)とほぼ同じであり、仕事関数が5.44eVであった。また、イエロートナー(7)は、そのトナー母粒子の平均粒子径が約7.03 $\mu$ m、円形度が0.941、仕事関数が5.53eVであり、イエロートナー(7)の平均粒子径と円形度がいずれもほぼマゼンタトナー(5)とほぼ同じであり、仕事関数が5.61eVであった。更に、ブラックトナー(8)は、そのトナー母粒子の平均粒子径が約7.26 $\mu$ m、円形度が0.940、仕事関数が5.61eVであり、ブラックトナー(8)の平均粒子径と円形度がいずれもほぼマゼンタトナー(5)とほぼ同じであり、仕事関数が5.65eVであった。

【0128】(非接触または接触一成分現像プロセスによる画像形成装置の例)図5に示す非接触一成分現像プ

ロセスによる画像形成装置あるいは図6に示す接触一成分現像プロセスによる画像形成装置として、図8に示す非接触現像プロセスおよび接触現像プロセスが可能なフルカラープリンタがある。このフルカラープリンタを示す図8において、100は像担持体ユニットが組み込まれた像担持体カートリッジである。この例では、感光体カートリッジとして構成されていて、感光体と現像部ユニットが個別に装着できるようになっており、本発明の相対関係にある仕事関数を有する負帯電用電子写真感光体（以下、単に感光体ともいう）140が図示しない適宜の駆動手段によって図示矢印方向に回転駆動される。感光体140の周りにはその回転方向に沿って、帯電手段として帯電ローラ160、現像手段としての現像器10（Y、M、C、K）、中間転写装置30、およびクリーニング手段170が配置される。

【0129】帯電ローラ160は、感光体140の外周面に当接してその外周面を一律に帯電させる。一律に帯電した感光体140の外周面には露光ユニット40によって所望の画像情報に応じた選択的な露光L1がなされ、この露光L1によって感光体140上に静電潜像が形成される。この静電潜像は現像器10によって現像剤が付与されて現像される。

【0130】現像器10としてイエロー用の現像器10Y、マゼンタ用の現像器10M、シアン用の現像器10C、およびブラック用の現像器10Kが設けられている。これら現像器10Y、10C、10M、10Kはそれぞれ揺動可能に構成されている。そして、選択的に一つの現像器の現像ローラ（現像剤担持体）11のみが、非接触現像プロセスの場合は感光体140に対して所定の現像ギャップLを置いてセットされ、また、接触現像プロセスの場合は感光体140に圧接し得ようになっている。これらの現像器10は、感光体における仕事関数と相対関係にある仕事関数を有する負帯電性トナーを現像ローラ上に保持しているものであり、これらの現像器10はイエローY、マゼンタM、シアンC、ブラックKのうちのいずれかのトナーを感光体140の表面に付与して感光体140上の静電潜像を現像する。現像ローラ11は硬質のローラ、例えば表面を粗面化した金属ローラで構成されている。現像されたトナー像は、中間転写装置30の中間転写ベルト36上に転写される。クリーニング手段170は、上記転写後に感光体140の外周面に付着しているトナーTを掻き落とすクリーナブレードと、このクリーナブレードによって掻き落とされたトナーを受けるクリーニングトナー回収部とを備えている。

【0131】中間転写装置30は、駆動ローラ31と、4本の従動ローラ32、33、34、35と、これら各ローラの周りに張架された無端状の中間転写ベルト36とを有している。駆動ローラ31は、その端部に固定された図示しない歯車が感光体140の駆動用歯車とかみ

合っていることによって感光体140と略同一の周速で回転駆動され、したがって中間転写ベルト36が感光体140と略同一の周速で図示矢印方向に循環駆動されるようになっている。

【0132】従動ローラ35は駆動ローラ31との間で中間転写ベルト36がそれ自身の張力によって感光体140に圧接される位置に配置されており、感光体140と中間転写ベルト36との圧接部において、一次転写部T1が形成されている。従動ローラ35は、中間転写ベルトの循環方向上流側において一次転写部T1の近くに配置されている。

【0133】駆動ローラ31には中間転写ベルト36を介して図示しない電極ローラが配置されており、この電極ローラを介して中間転写ベルト36の導電性層に一次転写電圧が印加される。従動ローラ32は、テンションローラであり、図示しない付勢手段によって中間転写ベルト36をその張り方向に付勢している。従動ローラ33は二次転写部T2を形成するバックアップローラである。このバックアップローラ33には中間転写ベルト36を介して二次転写ローラ38が対向配置されている。二次転写ローラには二次転写電圧が印加され、図示しない接離機構により中間転写ベルト36に対して接離可能になっている。従動ローラ34はベルトクリーナ39のためのバックアップローラである。ベルトクリーナ39は図示しない接離機構により中間転写ベルト36に対して接離可能になっている。

【0134】中間転写ベルト36は、導電層と、この導電層上に形成され、感光体140に圧接される抵抗層とを有する複層ベルトで構成されている。導電層は合成樹脂からなる絶縁性基体の上に形成されており、この導電層に前述した電極ローラを介して一次転写電圧が印加される。なお、ベルト側縁部において、抵抗層が帯状に除去されることによって導電層が帯状に露出し、この露出部に電極ローラが接触するようになっている。

【0135】中間転写ベルト36が循環駆動される過程で、一次転写部T1において、感光体140上のトナー像が中間転写ベルト36上に転写され、中間転写ベルト36上に転写されたトナー像は、二次転写部T2において、二次転写ローラ38との間に供給される用紙等のシート（記録材）Sに転写される。シートSは、給紙装置50から給送され、ゲートローラ対Gによって所定のタイミングで二次転写部T2に供給される。51は給紙カセット、52はピックアップローラである。

【0136】二次転写部T2で二次転写されたトナー像が定着器60で定着され、排紙経路70を通過して装置本体のケース80上に形成されたシート受け部81上に排出される。なお、この画像形成装置は、排紙経路70として互いに独立した2つの排紙経路71、72を有しており、定着装置60を通過したシートはいずれかの排紙経路71又は72を通過して排出される。また、この排紙経

路71、72はスイッチバック経路をも構成しており、シート両面に画像を形成する場合には排紙経路71又は72に一旦進入したシートが、返送ローラ73を通過して再び二次転写部T2に向けて給紙されるようになっている。

【0137】次に、画像形成装置の各構成部材の製造例を説明する。

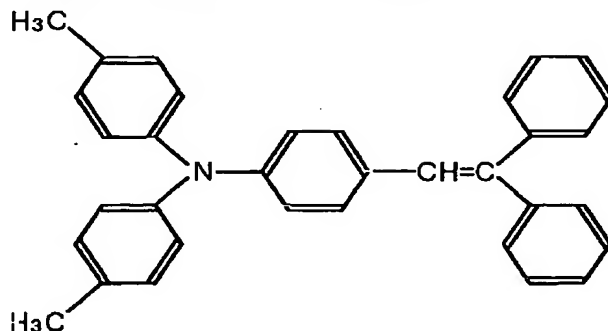
〔有機感光体（OPC1）の製造例〕この製造例の有機感光体（OPC1）1の作製では、まず、アルミ素管の径85.5mmの導電性支持体1aの周面に、下引き層1bとして、アルコール可溶性ナイロン〔東レ（株）製「CM8000」〕の6重量部とアミノシラン処理された酸化チタン微粒子4重量部とをメタノール100重量部に溶解、分散させてなる塗工液をリングコーティング法で塗工し、温度100℃で40分乾燥させ、膜厚1.5μm～2μmの下引き層1bを形成した。

【0138】次いで、の下引き層1b上に、電荷発生顔料としてのオキシチタニウムフタロシアニン1重量部と、ブチラール樹脂〔BX-1、積水化学（株）製〕1

重量部と、ジクロルエタン100重量部とを、φ1mmのガラスビーズを用いたサンドミルで8時間分散させて顔料分散液を得た。得られた顔料の分散液をこの下引き層1b上に、リングコーティング法で塗工し、80℃で20分間乾燥させ、膜厚0.3μmの電荷発生層1cを形成した。

【0139】この電荷発生層1c上に、下記構造式（1）のスチリル化合物の電荷輸送物質40重量部とポリカーボネート樹脂（バンライトTS、帝人化成（株）製）60重量部をトルエン400重量部に溶解させ、乾燥膜厚が22μmになるように浸漬コーティング法で塗工、乾燥させて電荷輸送層1dを形成し、2層からなる感光層を有する有機積層型感光体1（OPC1）を作製した。得られた有機積層型感光体1の一部を切り欠いて試料片とし、この試料片の仕事関数は前述のAC-2型表面分析装置を用い、照射光量500nWで測定したところ、5.48eVを示した。

【0140】  
【化1】

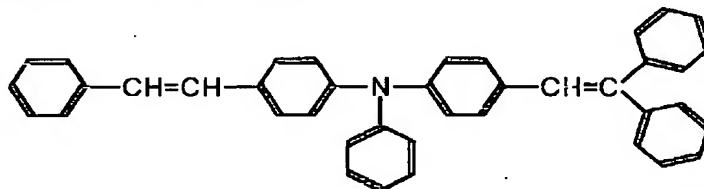


構造式（1）

【0141】〔有機感光体（OPC2）の製造例〕有機感光体（OPC1）1において、導電性支持体1aにシームレスの厚さ40μmで直径85.5mmのニッケル電鍍管を用い、また、電荷発生顔料としてチタニルフタロシアニンを用い、更に、電荷輸送物質に下記構造式（2）のジスチリル化合物を用い、それ以外は製造例1

と同様にして有機積層型感光体（OPC2）1を作製した。この有機積層型感光体の仕事関数を同様に測定すると、5.50eVであった。

【0142】  
【化2】



構造式（2）

【0143】（現像ローラ11の作製例）現像ローラ11は、直径18mmのアルミパイプ表面にニッケルメッ

キ（厚さ23μm）を施し、表面粗さ（Ra）4μmの表面を得た。この現像ローラ11表面の一部を切り欠

き、同様に仕事関数を測定したところ、4.58 eVであった。

【0144】(トナー規制ブレードの作製例) トナー規制ブレード7は、厚さ80 $\mu$ mのSUS板に厚さ1.5mmの導電性ウレタンゴムチップを導電性接着剤で貼り付けて作製し、このときにウレタン部の仕事関数は約

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- ・導電性カーボンブラック
- ・メチルアルコール

からなる均一分散液を、厚さが20 $\mu$ mになるようにロールコーティング法にて塗工乾燥することにより、形成した。

- ・ノニオン系水系ウレタン樹脂(固形分62重量%) 55重量部
- ・ポリテトラフルオロエチレンエマルジョン樹脂(固形分60重量%) 11.6重量部
- ・導電性酸化スズ 25重量部
- ・ポリテトラフルオロエチレン微粒子(max粒子系0.3 $\mu$ m以下) 34重量部
- ・ポリエチレンエマルジョン(固形分35重量%) 5重量部
- ・イオン交換水 20重量部

の組成を混合分散してなる塗工液を厚さ10 $\mu$ mとなるようにロールコーティング法にて同様に塗工乾燥して、形成した。

【0147】そして、この塗工シートを長さ540mmに裁断し、塗工面を上にして端部を合わせ、超音波溶着を行うことにより中間転写ベルト36を作製した。この中間転写ベルト36の体積抵抗は $2.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、仕事関数は5.37 eV、規格化光電子収率6.90を示した。

【0148】(定着器の作製例) 定着器60はヒートローラおよびプレスローラの二本の加圧ローラ(約38kgfの荷重)を備えている。ヒートローラはハロゲンランプ600wを内蔵し、シリコンゴム2.5mm(60° JISA)上にPFAを厚み50 $\mu$ mに成膜して $\phi$ 40に形成した。また、プレスローラはハロゲンランプ300wを内蔵し、シリコンゴム2.5mm(60° JISA)上にPFAを厚み50 $\mu$ mに成膜して $\phi$ 40に形成した。定着温度は190℃に設定している。

【0149】このように構成されたフルカラープリンタの作動の概要は次の通りである。

(i) 図示しないホストコンピュータ等(パーソナルコンピュータ等)からの印字指令信号(画像形成信号)が画像形成装置の制御部90に入力されると、感光体140、現像器10の各ローラ11、および中間転写ベルト36が回転駆動される。

【0150】(ii) 感光体140の外周面が帯電ローラ160によって一様に帯電される。

(iii) 一様に帯電した感光体140の外周面に、露光ユニット40によって第1色目(例えばイエロー)の画像情報に応じた選択的な露光L1がなされ、イエロー用の

5 eVとした。

【0145】(中間転写装置の転写媒体の作製例) 中間転写装置30の転写媒体である中間転写ベルト36における導電層である中間導電性層を、アルミニウムを蒸着した厚さ130 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム上に、

- 30重量部
- 10重量部
- 70重量部

【0146】次いで、この中間導電性層上に、抵抗層である転写層を、

静電潜像が形成される。

【0151】(iv) 感光体140には、第1色目の例えばイエロー用の現像器10Yの現像ローラのみが感光体140に対して所定の現像ギャップLを置いてセットされるかまたは感光体140に接触し、これによって上記静電潜像が非接触現像または接触現像され、第1色目のイエローのトナー像が感光体140上に形成される。

(v) 中間転写ベルト36には、上記トナーの帯電極性と逆極性の一次転写電圧が印加され、感光体140上に形成されたトナー像が一次転写部T1において中間転写ベルト36上に転写される。このとき、二次転写ローラ38およびベルトクリーナ39は中間転写ベルト36から離間している。

【0152】(vi) 感光体140上に残留しているトナーがクリーニング手段170によって除去された後、除去手段41から除電光L2によって感光体140が除電される。

(vii) 上記(ii)~(vi)の動作に必要なに応じて繰り返される。すなわち、上記印字指令信号に応じて第2色目、第3色目、第4色目と繰り返され、上記印字指令信号の内容に応じたトナー像が中間転写ベルト36上において重ね合わされて形成される。

【0153】(viii) 所定のタイミングで給紙装置50からシートSが給送され、シートSの先端が二次転写部T2に達する直前あるいは達した後に(要するにシートS上の所望の位置に、中間転写ベルト36上のトナー像が転写されるタイミングで)二次転写ローラ38が中間転写ベルト36上のトナー像(基本的には4色のトナー像が重ね合わせられたフルカラー画像)がシートS上に転写される。また、ベルトクリーナ39が中間転写ベル

ト36に当接し、二次転写後に中間転写ベルト36上に残留しているトナーが除去される。

【0154】(ix) シートSが定着装置60を通過することによってシートS上のトナー像が定着し、その後、シートSが所定の位置に向け(両面印刷でない場合にはシート受け部81に向け、両面印刷の場合にはスイッチバック経路71または72を経て返送ローラ73に向け)搬送される。

【0155】次に、本発明の負帯電トナーの実施例について説明する。

(実施例1) この実施例1で使用した外添剤12の仕事関数の一覧表を表3に示す。その場合、導電性微粒子14としてこの実施例では導電性のアナターゼ型酸化チタンを用いている。

【0156】

【表3】

外添剤		仕事関数 (eV)	規格化 光電子収率
1	気相法シリカ(12nm)、ヘキサメチルシラン(HMDS処理)	5.22	5.1
2	気相法シリカ(40nm)、ヘキサメチルシラン(HMDS処理)	5.24	5.2
3	アルミナ-シリカ複合酸化微粒子(17nm)、ジメチルシラン(DMS)処理、65:35の混晶比	5.18	4.6
		5.62	14.6
4	導電性アナターゼ型酸化チタン(0.063 $\mu$ m)	4.96	18.8

【0157】前述のように、アルミナ-シリカ複合酸化物微粒子13は屈曲点があって第1と第2の2つの仕事関数を有しており、表3には、外添剤④のアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子13の2つの仕事関数が示されている。これらの仕事関数がそれぞれ前述の正と負の摩擦帯電サイトを与えると考えられる。

【0158】そこで、この実施例1では、前述のシアントナー(1)に対して、ジメチルシラン(DMS)により表面処理された疎水性アルミナ-シリカ複合酸化物微

粒子(かさ密度75g/L、平均一次粒子径17nm、比表面積110m<sup>2</sup>/g、シリカ35/アルミナ65の重量構成比(混晶比))を0.5重量%、更に、導電性のアナターゼ型酸化チタン(平均一次粒子径0.063 $\mu$ m、比表面積45.2m<sup>2</sup>/g)を、表4に示す重量比で添加混合したトナー1-①ないし1-⑤をそれぞれ作製した。

【0159】

【表4】

トナー	導電性酸化チタンの添加量 (重量%)	平均帯電量 q/m( $\mu$ c/g)	正帯電トナー量 (個数%)
1-①	0	-16.34	8.1
1-②	0.2	-15.37	8.2
1-③	0.5	-12.21	8.7
1-④	1.0	-7.38	12.4
1-⑤	2.0	-2.82	39.7

【0160】これらのトナーについて、図5に模式的に示す非接触現像方式で、前述の有機感光体(OPC1)1、前述の現像ローラ11、中間転写装置30の中間転写ベルト36、およびトナー規制部材7を使用した図8に示すフルカラープリンタを用いて、現像ギャップLを220 $\mu$ mに設定した非接触現像方式(作像条件:有機感光体1の暗電位-600V、有機感光体1の明電位-80V、DC現像バイアス-300V、AC現像バイアス(P-P電圧)1320V、AC周波数2.5kHz)でベタ画像を出力してトナーの帯電特性試験を行った。そして、その時の現像ローラ11上のトナーの平均帯電量q/m( $\mu$ c/g)と正帯電トナー量(個数%)を市販のホソカワミクロン(株)製の帯電量分布測定器(E-SPARTアナライザEST-3型)で測定した。これらのトナーの帯電特性測定結果を表4に示す。

【0161】表4に示す測定結果から明らかなように、導電性のアナターゼ型酸化チタンの外添剤を添加するに従い、添加しない場合に比し、平均帯電量は少しずつ小さくなるが、正帯電トナー量は、その添加量が0.5重量%までは添加してもあまり増えないことがわかった。しかし、0.5重量%以上になると、平均帯電量が急に落ち込み、しかも、正帯電トナー量も急激に増大することがわかった。

【0162】(実施例2) 前述の実施例1で使用したトナー1-①ないし1-⑤を用い、図5に模式的に示す非接触現像方式により、前述の有機感光体(OPC1)1、前述の現像ローラ11、中間転写装置30の中間転写ベルト36、およびトナー規制部材7を使用した図8に示すフルカラープリンタを用いて、作像試験を行った。このときの作像条件は、有機感光体1の暗電位-6

00V、有機感光体1の明電位-80V、DC現像バイアス-300V、AC現像バイアス(P-P電圧)1320V、AC周波数2.5kHz)であり、供給ローラと現像ローラが同電位である。この作像試験の結果を表

5および表6にそれぞれ示す。

【0163】

【表5】

トナー	ベタOD値	カブリOD値	逆転写OD値	転写効率(%)
1-①	0.263	0.005	0.011	65.2
1-②	1.227	0.007	0.013	94.6
1-③	1.305	0.009	0.016	97.1
1-④	1.083	0.023	0.028	94.9
1-⑤	0.632	0.318	0.031	86.7

【0164】

【表6】

トナー	中抜け	チリ
1-①	△	○
1-②	○	○
1-③	○	○
1-④	○	△
1-⑤	△	×

【0165】表6において、△は中抜けあるいはチリがある程度発生し、良好なベタ画像が得られなく、また、○は中抜けあるいはチリがほとんど発生しなく、良好なベタ画像が得られた結果を示す。表5および表6に示す作像試験結果から明らかなように、シリカとアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子を外添剤として添加したトナー1-①よりも、導電性微粒子である導電性のアナターゼ型酸化チタンを添加したトナー1-②やトナー1-③の方がベタ画像濃度が向上するだけでなく、カブリ、逆転写トナーがさほど増えずに、中抜け、チリが少なくなることがわかった。

【0166】なお、各トナーの転写効率は、トナー1-①が65.2%であったのに対し、導電性微粒子である導電性のアナターゼ型酸化チタンを添加するに従い向上し、その添加量が0.5重量%のときに最大なることがわかった。

【0167】また、カブリおよび逆転写トナーのOD値はテープ転写法で求めた。テープ転写法とは住友3M製のメンディングテープを感光体上に存在するトナー上に貼り付けてカブリトナーや逆転写トナーをテープ上に転写し、次いでこのメンディングテープおよび貼り付け前のメンディングテープをそれぞれ白紙上に貼り、これらの反射濃度をマクベスの反射濃度計で測定し、その測定値よりテープの反射濃度を差し引いた値をカブリおよび逆転写トナーの各反射濃度としている。また、転写効率は転写前後の感光体上に存在するトナーに前述のテープを貼り付け、剥がしたテープの重量を測定することで、その重量差により計算し求めた。逆転写トナーは1色目のベタ画像を作像し、次いで、2色目の白ベタ画像を作像させたときに、白ベタ画像に相当する非画像部となる感光体上に逆転写された1色目のシアントナーを逆転写トナーとして、テープ転写法で求めた値である。

【0168】(実施例3)この実施例3で使用した外添剤12の導電性微粒子の仕事関数を表7に示す。そして、実施例1のトナー1-③と同様にして各導電性微粒子を表8に示す重量%を添加し、トナー1-⑥、トナー1-⑦およびトナー1-⑧を作製した。これらのトナーについて、実施例1と同様にして測定したトナーの帯電特性結果を表8に示す。

【0169】

【表7】

外添剤		仕事関数(eV)	規格化光電子収率
5	導電性アナターゼ型酸化チタン(0.135 $\mu$ m)	5.01	19.5
6	導電性シリカ型酸化チタン(0.239 $\mu$ m)	5.11	22.4
7	導電性シリカ(0.068 $\mu$ m)	5.05	33.4

【0170】

【表8】

トナー	導電性微粒子の種類／添加量 (重量%)	平均帯電量 q/m ( $\mu\text{C/g}$ )	正帯電トナー量 (個数%)
1-⑥	導電性 $\beta$ -セ*型酸化チタン／0.3	-14.38	8.2
1-⑦	導電性 $\beta$ -セ*型酸化チタン／0.3	-13.41	8.2
1-⑧	導電性シリカ／0.2	-12.88	8.3

【0171】表8に示す測定結果から明らかなように、導電性微粒子を添加することで、平均帯電量が過帯電にならないように抑えることができ、しかも、正帯電トナー量もさほど増えないことがわかった。

【0172】(実施例4) 前述の実施例3で使用したト

ナー1-⑧ないし1-⑩を用い、実施例2と同様にして作像試験を行い、その結果を表9および表10にそれぞれ示す。

【0173】

【表9】

トナー	ベタOD値	カブリOD値	逆転写OD値	転写効率(%)
1-⑥	1.248	0.007	0.013	98.3
1-⑦	1.227	0.007	0.013	97.4
1-⑧	1.305	0.008	0.016	97.0

【0174】

【表10】

トナー	中抜け	チリ
1-⑥	○	○
1-⑦	○	○
1-⑧	○	○

【0175】表9および表10に示す作像試験結果から明らかなように、シリカとアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子と導電性微粒子とを外添剤として添加したトナー1-⑧ないしトナー1-⑩は、導電性微粒子を添加しないトナー1-①よりベタ画像濃度と転写効率が向上する

だけでなく、カブリ、逆転写トナーがさほど増えずに、中抜け、チリが少なくなることがわかった。

【0176】(実施例5) この実施例5で使用したトナーはマゼンタトナー2およびマゼンタトナー5である。このときに使用した外添剤12の仕事関数を表11に示す。そして、実施例1のトナー1-⑧と同様にして各外添剤を表12に示す重量%を追加添加し、トナー2-①およびトナー5-①を作製した。これらのトナーについて、実施例1と同様にして測定したトナーの帯電特性結果を表12に示す。

【0177】

【表11】

	外添剤	仕事関数 (eV)	規格化 光電子収率
8	気相法シリカ(7nm)、ヘキサメチルシラザン(HMDS処理)	5.18	6.1
9	導電性酸化アルミナ(0.257 $\mu\text{m}$ )	5.00	16.2
10	$\beta$ -セ*型酸化チタン(20nm)、ランカフ*リンク*処理	5.64	8.4

【0178】

【表12】

トナー	外添剤の種類／添加量 (重量%)	平均帯電量 q/m ( $\mu\text{C/g}$ )	正帯電トナー量 (個数%)
2-①	導電性酸化アルミナ／0.4、 $\beta$ -セ*型酸化チタン／0.3	-13.40	3.4
5-①	同上	-13.40	2.8

【0179】表12に示す測定結果から明らかなように、導電性微粒子と金属酸化物を添加することで、平均帯電量が過帯電にならないように抑えることができ、しかも、正帯電トナー量を低減させることがわかった。

【0180】(実施例6) 前述の実施例5で使用したト

ナー2-①および5-①を用い、実施例2と同様にして作像試験を行い、その結果を表13および表14にそれぞれ示す。

【0181】

【表13】



トナー	ベタOD値	カブリOD値	逆転写OD値	転写効率(%)
2-①	1.447	0.007	0.010	99.2
5-①	1.458	0.002	0.008	98.4

【0182】

【表14】

トナー	中抜け	チリ
2-①	○	○
5-①	○	○

【0183】表13および表14に示す作像試験結果から明らかなように、シリカとアルミナーシリカ複合酸化物微粒子と導電性微粒子だけでなく、金属酸化物である仕事関数の大きいルチルアナターゼ型酸化チタンを外添剤として添加したトナー2-①ないしトナー5-①は、ベタ画像濃度と転写効率が向上させ、かつカブリ、逆転写トナーを更に低減させ、中抜け、チリがない高画質を与えることがわかった。

【0184】(実施例7) 前述の実施例1で利用したトナー1-③の導電性酸化チタンの代わりに、表11に示す導電性酸化アルミニウムを導電性微粒子として0.2重量%添加したトナー1-⑨を作製した。実施例1と同じようにしてトナーの帯電特性を測定し、その結果を表15に再度トナー1-①のデータとともに示す。また、これらのトナーを用いて、図6に模式的に示す接触現像方式を採用した図8に示すフルカラープリンタにて作像試験を行った。このときの作像条件は、有機感光体1にOPC2を用い、暗電位-600V、明電位-80V、DC現像バイアス-200V、供給ローラと現像ローラを同電位に設定している。この作像試験結果を表16に示す。

【0185】

【表15】

トナー	外添剤の種類/添加量 (重量%)	平均帯電量 $q/m(\mu\text{C/g})$	正帯電トナー量 (個数%)
1-①	導電性微粒子/0	-16.34	8.1
1-⑨	導電性酸化アルミナ/0.2	-15.85	4.2

【0186】

【表16】

トナー	ベタOD値	カブリOD値	逆転写OD値	転写効率(%)
1-①	1.569	0.042	0.023	96.6
1-⑨	1.686	0.011	0.008	98.2

【0187】表15および表16に示す結果より、導電性微粒子である導電性酸化アルミニウムを添加することにより、接触現像においても画像濃度と転写効率が向上させ、かつカブリ、逆転写トナーを低減させることがわかった。なお、中抜け、チリはともになく同程度の画質を与えた。

【0188】前述のマゼンタトナー2-①と同様にし、シアントナー(1)、イエロートナー(3)およびブラックトナー(4)の外添剤処理を行った。また、前述のマゼンタトナー5-①と同様にし、シアントナー(6)、イエロートナー(7)およびブラックトナー(8)の外添剤処理を行い、2組のトナーの製造方法が異なる4色のフルカラートナーを作製した。これらのトナーを図8に示すフルカラープリンタを用いて、低温・低温(10℃・20%)、中温・中湿(25℃・60%)および高温・高温(35℃・85%)の環境下で、各5000枚の印字試験を行ったが、いずれにおいてもトナーの飛散もなく、安定したフルカラー画像が得ら

れ、画質を比較しても、耐久後に画質の変化はほとんど見られなく、実質的に初期の画質が保持されることが確認できた。

【0189】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の負帯電トナーによれば、アルミナーシリカ複合酸化物微粒子の有するトナーの凝集性向上機能という固有の特性と導電性微粒子の有するトナーの負の過帯電防止機能およびトナーの流動性の向上機能という固有の特性とを相乗した機能をトナー母粒子に付与しているため、負帯電性トナーの流動性低下を防止できるとともに、トナーの負の過帯電を防止できる。これにより、より良好な負帯電特性を得ることができるので、逆転写トナーの発生およびカブリを効果的に抑制できるようになる。また、トナーの流動性を向上できるので、線画像の境目に発生するチリを防止でき、画像のシャープ性を向上することができるとともに、トナーの凝集性を向上できるので、線画像の中心部に発生する中抜けを防止できる。

【0190】したがって、負帯電性トナーの負帯電をより一層長期にわたり安定させることができるので、シャープ性を有する画像を作製できるとともに、連続印字における安定した画像品質を得ることができる。しかも、トナーの流動性を向上できることで、トナー規制部材によりトナーの均一な薄層を形成することができるようになる。

【0191】また、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子が広い粒度分布を有していることから、この酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子をトナー母粒子内に確実に付着することができるので、転写効率を向上することができる。

【0192】更に、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子および導電性微粒子粒子より、平均一次粒子径および仕事関数がともに小さい2種類の疎水性の二酸化ケイ素を併用しているので、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子の前述の固有の特性と導電性微粒子粒子の前述の固有の特性とに、疎水性の負帯電性二酸化ケイ素の有する負帯電機能および流動性という固有の特性が相乗された機能をトナー母粒子に付与できる。これにより、負帯電性トナーの流動性低下を防止できるとともに、負の過帯電を防止できることから、負帯電性トナーにより良好な負帯電特性を持たせることができ、逆転写トナーの発生およびカブリを更に効果的に抑制できる。

【0193】更に、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子の第2仕事関数と略同一の金属酸化物微粒子を添加することで、より安定した帯電特性が得られ、その結果、ベタ画像濃度と転写効率の向上のみならず、カブリと逆転写トナーが低減されるようになる。

【0194】また、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子の仕事関数に屈曲点が存在することで、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子は、正と負の摩擦サイトを有している。トナー母粒子が正の摩擦サイトに接触するとトナー母粒子が負に確実に帯電し、また負の摩擦サイトに接触するとトナー母粒子が正に帯電するので過剰に負に帯電したトナー母粒子の電荷を適切な値に調整されるようになる。

【0195】このようにして、本発明の負帯電性トナーによれば、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子の正の摩擦サイトと負帯電性二酸化ケイ素とにより負に帯電し、更に、トナー規制部材とトナー担持体表面とにより、より一層確実に負に摩擦帯電することができる。

【0196】その場合、負帯電し易い低温低温下はもちろん、負帯電し難い高温高温下においても、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子によりトナー母粒子を負に帯電することができるので、トナーはに安定した負帯電特性を維持することができ、また、連続印字においても同様に安定した帯電特性を維持できるので、

印字品質を環境にほとんど影響されずに長期間にわたって高品質を維持することができる。

【0197】更に、2種類の二酸化ケイ素の添加量（重量）を酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子と導電性微粒子との、あるいは金属酸化物微粒子との合計添加量（重量）より多くしているのので、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子と導電性微粒子と、あるいは金属酸化物微粒子とをこれらの2種類の二酸化ケイ素を介してトナー母粒子に確実に固着でき、トナー母粒子からの遊離を少なくできる。したがって、本発明の負帯電トナーは長期にわたって帯電を安定させることができるようになる。

【0198】更に、2種類の二酸化ケイ素の平均一次粒子径より大きな粒子径の正と負の摩擦サイトを有する酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物微粒子を共存させているので、規制トナー層を均一に帯電でき、逆極性である正帯電のトナー量を減少することができる。

【0199】これにより、感光体上のカブリトナーや逆転写トナー量を減らすことができ、転写効率をより一層向上できる。そして、転写効率を向上できることで、感光体や中間転写媒体上のクリーニングされるトナー量を少なくできるので、クリーニングが簡単になり、かつクリーニングトナーの回収容器を小さい容器にできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる負帯電性トナーの実施の形態の一例を模式的に示す図である。

【図2】 特許第2533067号公報に開示されているアルミナーシリカ複合酸化物微粒子を製造するためのバーナー装置である。

【図3】 表面分析装置による測定で得られたアルミナーシリカ複合酸化物微粒子に関するデータの1つを示す図である。

【図4】 表面分析装置による測定で得られたアルミナーシリカ複合酸化物微粒子に関するデータの他の1つを示す図である。

【図5】 本発明にかかる負帯電性トナーが使用される画像形成装置の非接触現像プロセスの一例を模式的に示す図である。

【図6】 本発明にかかる負帯電性トナーが使用される画像形成装置の接触現像プロセスの一例を模式的に示す図である。

【図7】 図5および図6に示す画像形成装置の有機積層型感光体を示す図である。

【図8】 本発明の負帯電性トナーによる作像試験に用いた非接触現像プロセスおよび接触現像プロセスによる4サイクル方式のフルカラープリンターの一例を示す図である。

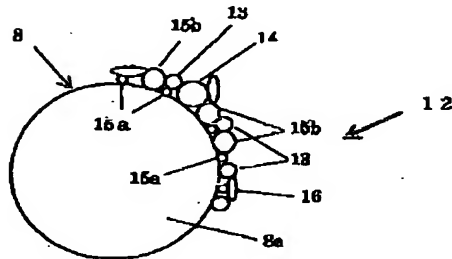
【図9】 従来の負帯電性トナーにおける中抜け現象およびチリの発生を示す図である。

#### 【符号の説明】

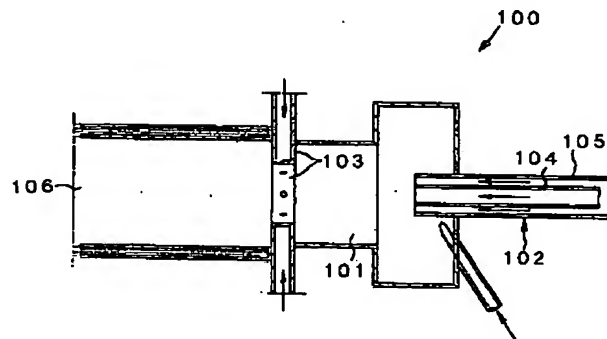
1, 140...有機感光体、2...コロナ帯電器、3...露光、4...クリーニングブレード、5...転写ローラ、6...供給ローラ、7...規制ブレード、8...負帯電性トナー（一成分非磁性トナー）、8a...トナー母粒子、9...転

写材または転写媒体、10...現像器、11...現像ローラ、12...外添剤、13...アルミナーシリカ複合酸化物微粒子、14...導電性微粒子、15a, 15b...疎水性の負帯電性シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、L...現像ギャップ

【図1】



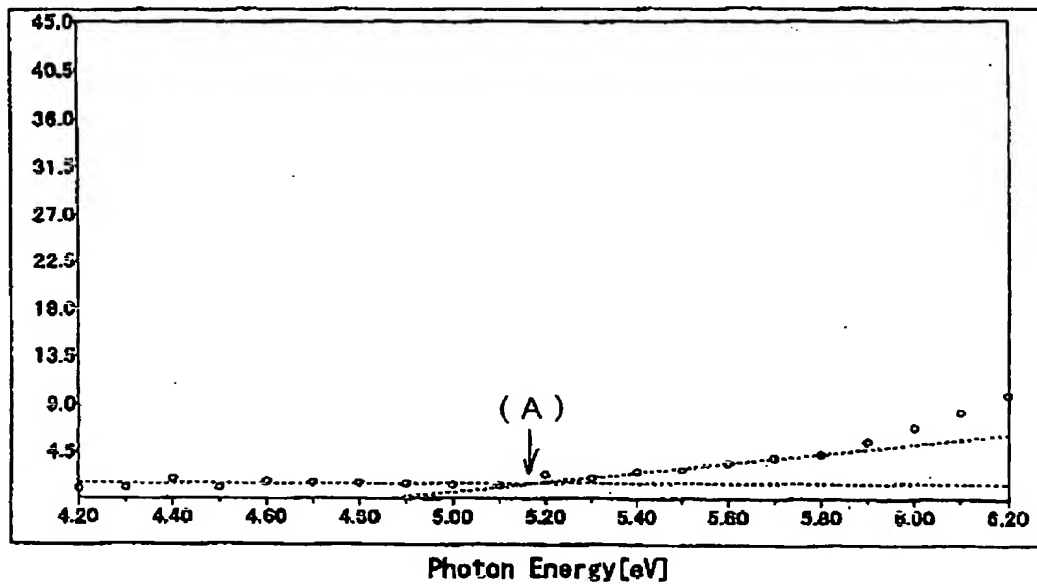
【図2】



【図3】

WF : 5.18[eV]      Slope : 4.6      [ $\gamma \sim 0.5$ ]

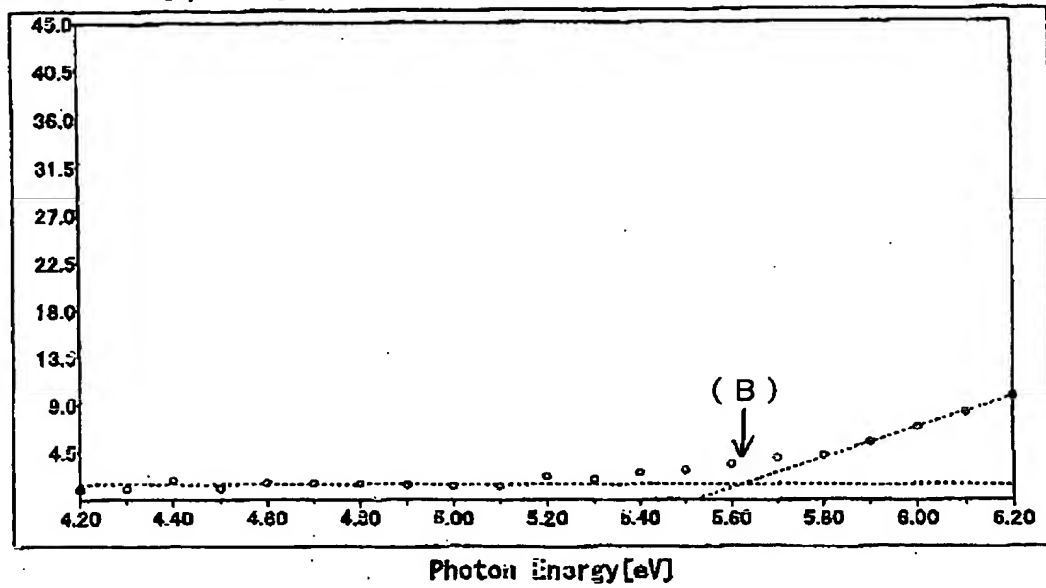
Emission Yield[ $\text{cps} \sim 0.5$ ]



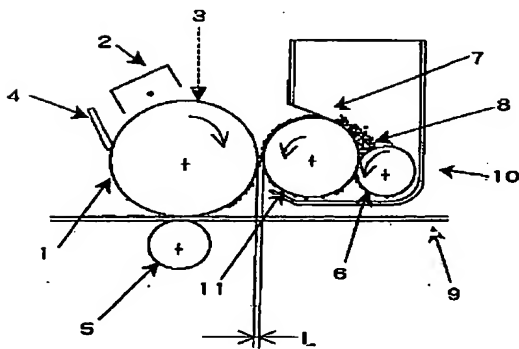
【図4】

WF : 5.62[eV]      Slope : 14.6      [ $\gamma^{0.5}$ ]

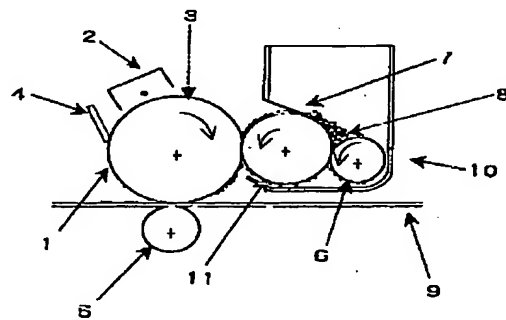
Emission Yield [ $\text{cps}^{0.5}$ ]



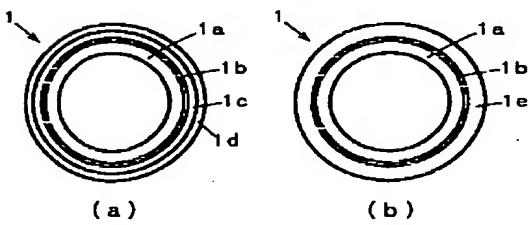
【図5】



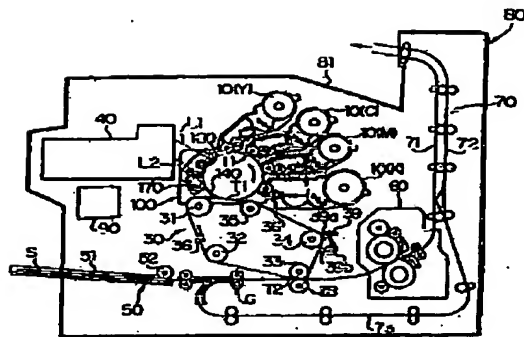
【図6】



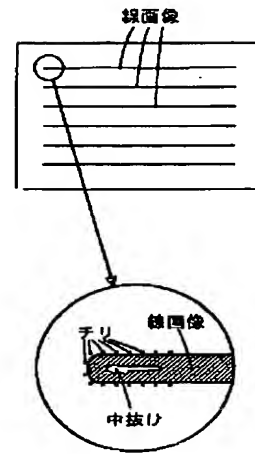
【図7】



【図8】



【図9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**